

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 4 月 12 日 (12.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/25300 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 10/06, 4/60, C08L 23/10 (OKAMOTO, Takuji) [JP/JP]. 柏村 孝 (KASHIWA-MURA, Takashi) [JP/JP]. 谷 德行 (TANI, Noriyuki) [JP/JP]. 南 裕 (MINAMI, Yutaka) [JP/JP]. 金丸正実 (KANAMARU, Masami) [JP/JP]. 垣上康治 (KAKIGAMI, Koji) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06943
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 5 日 (05.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平11/284608 1999 年 10 月 5 日 (05.10.1999) JP  
特願平11/284609 1999 年 10 月 5 日 (05.10.1999) JP  
特願2000/43976 2000 年 2 月 22 日 (22.02.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本卓治
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館 4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROPYLENE POLYMERS AND RESIN COMPOSITION AND MOLDING CONTAINING THE POLYMERS

(54) 発明の名称: プロピレン系重合体、及び該重合体からなる樹脂組成物並びに成形体

(57) Abstract: (I) A propylene polymer satisfying the following requirements. 1) It has a 25°C hexane soluble content of 0 to 80 wt.%. 2) In DSC, it has no melting point ( $T_m$  (°C)) or has a  $T_m$  satisfying the relationship  $\Delta H \geq 3 \times (T_m - 120)$ , wherein  $\Delta H$  (J/g) is the melting endotherm. (II) A propylene homopolymer satisfying the following requirements. 1) It has a mesopentad content of 30 to 60 mol%. 2) It satisfies the relationship  $[rrrr/(1-mmmm)] \leq 0.1$ . 3) The content of components eluted at temperatures not higher than 25°C (W25) in temperature-rising chromatography is 20 to 100 wt.%. 4) It has a pentad content (rrmm) exceeding 2.5 mol.%. (III) A propylene copolymer satisfying the following requirements. 1) It has a stereoregularity index as determined by  $^{13}\text{C}$ -NMR of 55 to 90 mol%. 2) It has a W25 of 20 to 100 wt.%.

[続葉有]

WO 01/25300 A1



---

(57) 要約:

①以下の条件を満たすプロピレン系重合体。

- (1) 25℃のヘキサンに溶出する成分量が0～80質量%。
- (2) DSC測定において、融点( $T_m$  (℃))を示さないか、或いは $T_m$ と融解吸熱量 $\Delta H$  (J/g)が、 $\Delta H \geq 3 \times (T_m - 120)$ を満たす。

②以下の条件を満たすプロピレン単独重合体。

- (1) メソペンタッド分率が30～60モル%。
- (2)  $[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$ を満たす。
- (3) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100質量%。
- (4) ペンタッド分率( $r m r m$ )が2.5モル%を越える。

③以下の条件を満たすプロピレン系共重合体。

- (1)  $^{13}C$ -NMR測定による立体規則性指標が55～90モル%。
- (2) W25が20～100質量%。

## 明 細 書

プロピレン系重合体、及び該重合体からなる樹脂組成物並びに成形体

技術分野

本発明は、プロピレン系重合体、及び該重合体からなる樹脂組成物並びに成形体及び樹脂改質剤に関し、さらに詳しくは、べたつきが少なく、軟質性及び透明性に優れた成形体を与えるプロピレン系重合体、及び該重合体からなる樹脂組成物並びに成形体及び樹脂改質剤に関するものである。

背景技術

従来、軟質樹脂として塩化ビニル樹脂が広く用いられているが、塩化ビニル樹脂は、その燃焼過程において有害な物質を発生させることが知られており、代替品の開発が強く望まれている。軟質塩化ビニル樹脂の代替品としてプロピレン系重合体がある。プロピレン系重合体は各種触媒の存在下に製造されるが、従来の触媒系を用いて製造されたプロピレン系重合体は、軟質（すなわち弾性率の低いもの）にしようとする、べたつき成分が多くなってしまうという欠点があった。べたつき成分の原因であるAPP成分が増加し、得られる成形体の表面特性が悪化する。また、シートやフィルム等の形態の成形体を食品、医療用途等へ展開する場合、様々な問題が生じる恐れがある。そこで、弾性率の低さとべたつき成分の量とのバランスが改善されたプロピレン系重合体が望まれている。

## 発明の開示

本発明は、べたつきが少なく、軟質性及び透明性に優れた成形体を与えるプロピレン系重合体、及び該重合体からなる樹脂組成物並びに成形体及び樹脂改質剤を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、  
(1) 25℃のヘキサンに溶出する成分量が特定の範囲にあり、かつ  
(2) DSC測定において、融点を示さないか、或いは融点を示す場合は融点と融解吸熱量が特定の関係を満たすプロピレン系重合体が、べたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスに優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、以下のプロピレン系重合体、及び該重合体からなる樹脂組成物並びに成形体及び樹脂改質剤を提供するものである。

1. 下記の(1)及び(2)を満たすプロピレン系重合体。

(1) 25℃のヘキサンに溶出する成分量(H25)が0～80質量%である

(2) DSC測定において、融点( $T_m$ (℃))を示さないか、或いは $T_m$ を示す場合は $T_m$ と融解吸熱量 $\Delta H$ (J/g)が下記の関係を満たす

$$\Delta H \geq 3 \times (T_m - 120)$$

2. 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100質量%である上記1記載のプロピレン系重合体。

3. 下記の(1)～(4)を満たすプロピレン単独重合体。

(1) メソペンタッド分率(mmmm)が30～60モル%である

(2) ラセミペンタッド分率(rrrr)と(1-mmmm)が下記の関係を満たす

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$$

(3) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W25) が 20～100 質量%である

(4) ペンタッド分率 (r m r m) が 2.5 モル%を超える

4. メソトリアッド分率 (m m)、ラセミトリアッド分率 (r r)、トリアッド分率 (m r) が下記の関係を満たす上記 3 に記載のプロピレン単独重合体。

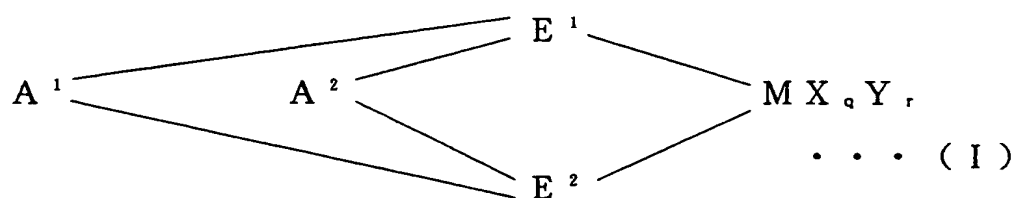
$$(m m) \times (r r) / (m r)^2 \leq 2.0$$

5. 下記の (1) 及び (2) を満たすプロピレン系共重合体。

(1)  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定による立体規則性指標 (P) が 55～90 モル%である (2) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W25) が 20～100 質量%である

6. ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 4 以下及び/又はテトラリン溶媒中 135℃にて測定した極限粘度  $[\eta]$  が 0.5～15.0 デシリットル/g である上記 3 または 4 に記載のプロピレン単独重合体又は上記 5 に記載のプロピレン系共重合体。

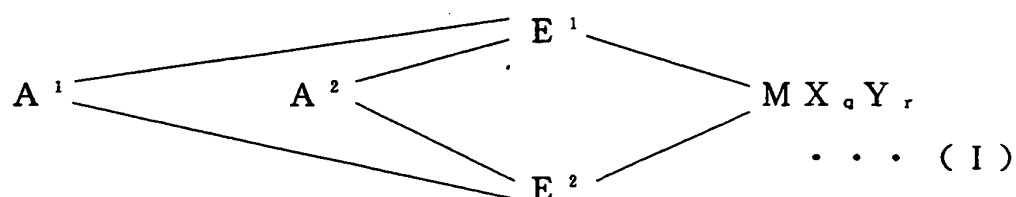
7. (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、(B-2) アルミノキサン及び (B-3) ルイス酸から選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを重合させることにより得られる上記 3、4 または 6 のいずれかに記載のプロピレン単独重合体。



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいにより、Xはσ結合性又はπ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>又はXと架橋していてもよく、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-Se-、-NR<sup>1</sup>-、-PR<sup>1</sup>-、-P(O)R<sup>1</sup>-、-BR<sup>1</sup>-又は-AR<sup>1</sup>-を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにより、qは1～5の整数で〔(Mの原子価)-2〕を示し、rは0～3の整数を示す。〕

8. (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び  
(B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と

反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、(B-2) アルミノキサン及び (B-3) ルイス酸から選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4 ～ 20 の  $\alpha$ -オレフィンを共重合させることにより得られる上記 5 または 6 記載のプロピレン系共重合体。



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 $E^1$  及び  $E^2$  はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 $A^1$  及び  $A^2$  を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいにも同一でも異なっているいてもよく、Xは $\sigma$ 結合性又は $\pi$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっているいてもよく、他のX、 $E^1$ 、 $E^2$  又はYと架橋しているてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているてもよく、他のY、 $E^1$ 、 $E^2$  又はXと架橋しているてもよく、 $A^1$  及び  $A^2$  は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$  又は  $-AlR^1-$  を示し、 $R^1$  は水素原子、ハ

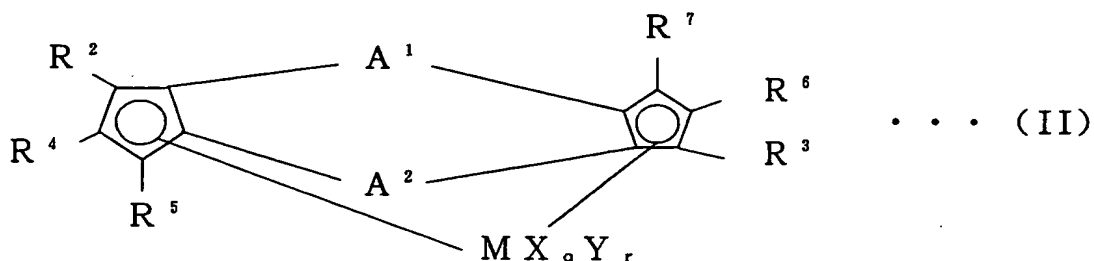
ロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよい。q は 1 ～ 5 の整数で〔(M の原子価) - 2〕を示し、r は 0 ～ 3 の整数を示す。〕

9. 上記1～8のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体に造核剤を添加してなるプロピレン系樹脂組成物。

10. 上記1～9のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体、プロピレン系共重合体又はプロピレン系樹脂組成物を成形してなる成形体。

11. 上記1～8のいずれかに記載のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体からなるプロピレン系樹脂改質剤。

12. (A') 下記一般式(II)で表される遷移金属化合物、及び  
(B) (B-1) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と  
反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、(B-2) アルミノ  
キサン及び(B-3) ルイス酸から選ばれる成分を含有する重合用  
触媒。

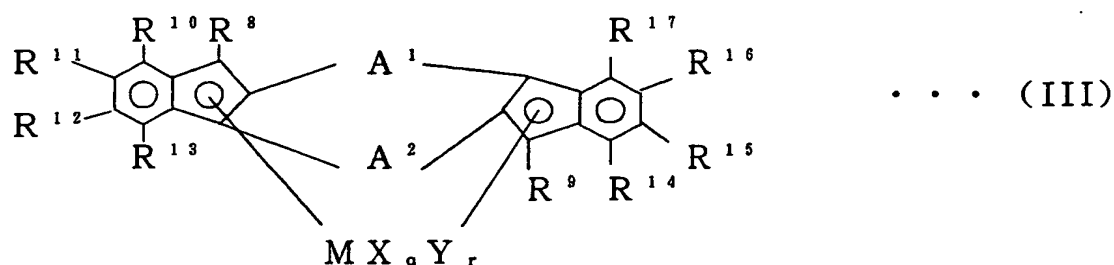


〔式中、M, X, Y, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, q 及び r は上記一般式 (I) と同じである。R<sup>2</sup> ~ R<sup>7</sup> はそれぞれ水素原子, ハロゲン原子, 炭素



数 1 ～ 2 0 の炭化水素基，炭素数 1 ～ 2 0 のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 $R^2 \sim R^7$  はたがいにより同一でも異なってもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。]

13. (A'') 下記一般式 (III) で表される遷移金属化合物、及び (B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、(B-2) アルミノキサン及び (B-3) ルイス酸から選ばれる成分を含有する重合用触媒。



[式中、M, X, Y,  $A^1$ ,  $A^2$ , q 及び r は上記一般式 (I) と同じである。 $R^8$  及び  $R^9$  の少なくとも一つは酸素，ハロゲン，珪素等のヘテロ原子を含有する基を示し、 $R^{10} \sim R^{17}$  は水素原子、炭素数 1 ～ 2 0 の炭化水素基、又は酸素，ハロゲン，珪素等のヘテロ原子を含有する基を示す。]

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のプロピレン系重合体 [1]、その製造方法 [2]、プロピレン系樹脂組成物 [3] 並びに成形体 [4] 及びプロピレン系樹脂改質剤 [5] について詳しく説明する。

#### [1] プロピレン系重合体

本発明のプロピレン系重合体は、下記の (1) 及び (2) を要件

とする重合体である。

(1) 25℃のヘキサンに溶出する成分量(H25)が0～80質量%である

(2) DSC測定において、融点( $T_m$ (℃))を示さないか、或いは $T_m$ を示す場合は $T_m$ と融解吸熱量 $\Delta H$ (J/g)が下記の間係を満たす

$$\Delta H \geq 3 \times (T_m - 120)$$

本発明のプロピレン系重合体は、25℃のヘキサンに溶出する成分量(H25)が0～80質量%である。好ましくは、0～50質量%、特に好ましくは、0～25質量%である。H25は、べたつき、透明性低下等の原因となるいわゆるべたつき成分の量が多いか少ないかを表す指標であり、この値が高いほどべたつき成分の量が多いことを意味する。H25が80質量%を超えると、べたつき成分の量が多く、耐ブロッキング性の低下や透明性の低下が起こり、食品用途や医療品用途に使えない。

なお、H25とは、プロピレン系重合体の質量( $W_0$ )と該重合体を200mLのヘキサン中に、25℃、3日間以上静置後、乾燥した後の質量( $W_1$ )を測定し、次式により計算して求めた質量減少率である。

$$H25 = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100 (\%)$$

さらに本発明のプロピレン系重合体は、DSC測定において、融点( $T_m$ (℃))を示さないか、或いは或いは $T_m$ を示す場合は $T_m$ と融解吸熱量 $\Delta H$ が下記の間係を満たす。

$$\Delta H \geq 3 \times (T_m - 120)$$

さらに好ましくは、

$$\Delta H \geq 2 \times (T_m - 100)$$

を満たす。

なお、 $T_m$ 及び $\Delta H$ は、DSC測定により求める。すなわち、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，DSC-7）を用い、試料10mgを窒素雰囲気下230℃で3分間熔融した後、10℃/分で0℃まで降温する。さらに、0℃で3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップが融点： $T_m$ であり、この場合の融解吸熱量が $\Delta H$ である。

本発明のプロピレン系重合体は、上記の関係を満たすことにより、得られる成形体等のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。

本発明のプロピレン系重合体としては、上記の要件の他に昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出するプロピレン系重合体の成分量（ $W_{25}$ ）が20～100質量%であることが好ましい。さらに好ましくは、30～100質量%、特に好ましくは、50～100質量%である。 $W_{25}$ は、プロピレン系重合体が軟質であるか否かを表す指標である。この値が大きくなると弾性率の高い成分が多くなったり、及び／又は立体規則性分布の不均一さが広がっていることを意味する。本発明においては、 $W_{25}$ が20%未満では、柔軟性がなくなり好ましくないことがある。なお、 $W_{25}$ とは、以下のような操作法、装置構成及び測定条件の昇温クロマトグラフィーにより測定して求めた溶出曲線におけるTREFのカラム温度25℃において充填剤に吸着されないで溶出する成分の量（質量%）

である。

(a) 操作法

試料溶液を温度 135℃ に調節した T R E F カラムに導入し、次いで降温速度 5℃ / 時間にて徐々に 0℃ まで降温し、30 分間ホールドし、試料を充填剤表面に結晶化させる。その後、昇温速度 40℃ / 時間にてカラムを 135℃ まで昇温し、溶出曲線を得る。

(b) 装置構成

T R E F カラム : G L サイエンス社製 シリカゲルカラム

(4.6  $\phi$  × 150 mm)

フローセル : G L サイエンス社製 光路長 1 mm K B r  
セル

送液ポンプ : センシュウ科学社製 S S C - 3 1 0 0 ポン  
プ

バルブオープン : G L サイエンス社製 M O D E L 5 5 4 オ  
ープン (高温型)

T R E F オープン : G L サイエンス社製

二系列温調器 : 理学工業社製 R E X - C 1 0 0 温調器

検出器 : 液体クロマトグラフィー用赤外検出器

F O X B O R O 社製 M I R A N 1 A  
C V F

10 方バルブ : バルコ社製 電動バルブ

ループ : バルコ社製 500 マイクロリットルループ

(c) 測定条件

溶媒 : o - ジクロロベンゼン

試料濃度 : 7.5 g / リットル

注入量 : 500 マイクロリットル

ポンプ流量 : 2. 0 ミリリットル／分  
検出波数 : 3. 4 1  $\mu$  m  
カラム充填剤 : クロモソルブ P (3 0 ~ 6 0 メッシュ)  
カラム温度分布 :  $\pm 0. 2$  °C 以内

本発明のプロピレン系重合体としては、前記の要件を満たすものであれば特に制限はなく、プロピレン単独重合体やプロピレン系共重合体が挙げられる。なかでも、前記した本発明のプロピレン系重合体は、より具体的には、下記の [a] プロピレン単独重合体又は [a'] プロピレン共重合体により好適に実現される。

[a] プロピレン単独重合体

本発明のプロピレン単独重合体は、下記の (1) ~ (4) を要件とする重合体である。

- (1) メソペンタッド分率 (m m m m) が 3 0 ~ 6 0 モル%であり、  
(2) ラセミペンタッド分率 (r r r r) と (1 - m m m m) が下記の関係を満たし、

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0. 1$$

- (3) 昇温クロマトグラフィーにおける 2 5 °C 以下で溶出する成分量 (W 2 5) が 2 0 ~ 1 0 0 質量%である

かつ、

- (4) ペンタッド分率 (r m r m) が 2. 5 モル%を超える

本発明のプロピレン単独重合体が、上記の関係を満たすと、得られる成形体等のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。

本発明で用いられるメソペンダッド分率（m m m m分率）とは、エイ・ザンベリ（A. Zambelli）等により「Macromolecules, 6, 925（1973）」で提案された方法に準拠し、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ分率である。これが大きくなると、立体規則性が高くなることを意味する。本発明のプロピレン単独重合体のメソペンタッド分率（m m m m）が30モル%未満では、べたつきの原因となる。60モル%を超えると弾性率が高くなり好ましくない。同じくラセミペンダッド分率（r r r r分率）とは、ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのラセミ分率である。 $[\text{r r r r} / (1 - \text{m m m m})]$ は、上記のペンタッド単位の分率から求められ、プロピレン単独重合体の規則性分布の均一さをあらわす指標である。この値が大きくなると規則性分布が広がり、既存触媒系を用いて製造される従来のポリプロピレンのように高規則性PPとAPPの混合物となり、べたつきが増し、透明性が低下することを意味する。本発明のプロピレン単独重合体の $[\text{r r r r} / (1 - \text{m m m m})]$ が0.1を超えるとべたつきの原因となる。なお、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定は、エイ・ザンベリ（A. Zambelli）等により「Macromolecules, 8, 687（1975）」で提案されたピークの帰属に従い、下記の装置及び条件にて行う。

装置：日本電子（株）製JNM-EX400型 $^{13}\text{C}$ -NMR装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：220mg／ミリリットル

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90：

10（容量比）混合溶媒

温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：10000回

次に、本発明におけるプロピレン単独重合体に関するW25の意味及び測定方法については、前記のプロピレン系重合体〔1〕におけるものと同じである。本発明におけるプロピレン単独重合体のW25が20%未満では、柔軟性がなくなる。

本発明のプロピレン単独重合体が、前記の要件の中で下記の  
(5) メソペンタッド分率 (mmmm) が30～50%であり、  
(6) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1 - mmmm) が下記の関係を満たし、

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.08$$

かつ、

(7) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分  
量 (W25) が30～100質量%である

ことを満たすとさらに好ましく、

(8) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1 - mmmm) が下記の関係を満たし、

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.06$$

かつ、

(9) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分  
量 (W25) が50～100質量%である

ことを満たすと特に好ましい。

(10) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1 - mmmm) が下記の関係を満たし、

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.05$$

かつ、

(11) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が60～100質量%である

ことを満たすと最も好ましい。

また、本発明のプロピレン単独重合体としては、(4)ペンタッド分率(r m r m)が2.5モル%を超えることを要する。ペンタッド分率(r m r m)が2.5モル%を超えるとランダム性が増し透明性がさらに向上する。さらに、メソトリアッド分率(m m)、ラセミトリアッド分率(r r)、トリアッド分率(m r)が下記の関係を満たすものが好ましい。

$$(m m) \times (r r) / (m r)^2 \leq 2.0$$

この関係は、重合体のランダム性の指標を表し、1に近いほどランダム性が高くなり、透明で、柔軟性と弾性回復率のバランスに優れる。本発明のプロピレン単独重合体としては、上式の左辺の値が通常2以下、好ましくは1.8～0.5、さらに好ましくは1.5～0.5の範囲である。なお、トリアッド分率は前記のペンタッド分率と同様な方法で求める。

本発明のプロピレン単独重合体は、上記の要件の他にゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した分子量分布(Mw/Mn)が4以下及び/又はテトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～15.0デシリットル/gが好ましく、Mw/Mnが3.5以下及び/又は $[\eta]$ が1.0～5.0デシリットル/gがさらに好ましく、Mw/Mnが3以下及び/又は $[\eta]$ が1.0～3.0デシリットル/gが特に好ましい。なかでもより好ましくは $[\eta]$ が1.2～3.0デシリットル/g、



特に好ましくは1.5～2.5デシリットル／gである。分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が4を超えるとべたつきが発生したり、極限粘度  $[\eta]$  が0.5デシリットル／g未満では、べたつきが発生することがある。また15.0デシリットル／gを超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。

なお、上記  $M_w/M_n$  は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により、下記の装置及び条件で測定したポリスチレン換算の質量平均分子量  $M_w$  及び数平均分子量  $M_n$  より算出した値である。

#### GPC測定装置

カラム : T O S O G M H H R - H ( S ) H T

検出器 : 液体クロマトグラム用 R I 検出器

W A T E R S 1 5 0 C

#### 測定条件

溶媒 : 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン

測定温度 : 1 4 5 °C

流速 : 1. 0 ミリリットル／分

試料濃度 : 2. 2 m g / ミリリットル

注入量 : 1 6 0 マイクロリットル

検量線 : U n i v e r s a l C a l i b r a t i o n

解析プログラム : H T - G P C ( V e r . 1 . 0 )

さらに、本発明のプロピレン単独重合体は、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量  $\Delta H$  が20 J / g 以下であると柔軟性が優れ好ましい。 $\Delta H$  は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。なお、 $\Delta H$  は前記の方法により求める。

さらに、本発明におけるプロピレン単独重合体は、融点（ $T_m$ ）及び結晶化温度（ $T_c$ ）があってもなくてもよいが、軟質性の点からないこと或いは低い値、特に  $T_m$  については  $100^\circ\text{C}$  以下であることが好ましい。なお、 $T_m$  及び  $T_c$  は、DSC 測定により求める。すなわち、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、DSC-7）を用い、試料  $10\text{mg}$  を窒素雰囲気下  $230^\circ\text{C}$  で3分間熔融した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $0^\circ\text{C}$  まで降温する。このときに得られた結晶化発熱カーブの最大ピークのピークトップが結晶化温度： $T_c$  である。さらに、 $0^\circ\text{C}$  で3分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$  で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップが融点： $T_m$  である。

ところで、一般にプロピレンの重合時においては、プロピレンモノマーのメチレン側の炭素原子が触媒の活性点と結合し、順次同じようにプロピレンモノマーが配位して重合していくいわゆる1, 2挿入の重合が通常行われるが、まれに2, 1挿入又は1, 3挿入すること（異常挿入とも言う）がある。本発明の単独重合体は、この2, 1挿入又は1, 3挿入が少ないと好ましい。また、これらの挿入の割合が、下記の関係式（1）

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 5.0 (\%) \quad \dots (1)$$

〔式中、 $(m-2, 1)$  は  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したメソ-2, 1挿入含有率（％）、 $(r-2, 1)$  は  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したラセミ-2, 1挿入含有率（％）、 $(1, 3)$  は  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定した1, 3挿入含有率（％）を示す。〕を満足するものが好ましく、さらに関係式（2）

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 1.0 (\%)$$

… (2)

を満足するものがより好ましい。特に関係式 (3)

$$\{ (m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3) \} \leq 0.1 (\%)$$

… (3)

を満足するものが最も好ましい。この関係式 (1) を満足しないと、予想以上に結晶性が低下し、べたつきの原因となる場合がある。

なお、 $(m-2, 1)$ 、 $(r-2, 1)$  及び  $(1, 3)$  は Grassi らの報告 (Macromolecules, 21, p. 617 (1988)) 及び Busico らの報告 (Macromolecules, 27, p. 7538 (1994)) に基づいて  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から求めた各挿入含有率である。すなわち、 $(m-2, 1)$  は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 17.2 ppm 付近に現れる  $\text{P}\alpha$ ,  $\gamma$  threo に帰属するピークの積分強度の比から算出されるメソ-2, 1 挿入含有率 (%) である。 $(r-2, 1)$  は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 15.0 ppm 付近に現れる  $\text{P}\alpha$ ,  $\gamma$  threo に帰属するピークの積分強度の比から算出されるラセミ-2, 1 挿入含有率 (%) である。 $(1, 3)$  は、全メチン炭素領域における積分強度に対する 31.0 ppm 付近に現れる  $\text{T}\beta$ ,  $\gamma$  + に帰属するピークの積分強度の比から算出される 1, 3 挿入含有率 (%) である。

さらに、本発明のプロピレン単独重合体は  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの測定において、2, 1 挿入に由来する分子鎖末端 ( $n$ -ブチル基) に帰属するピークが実質的に観測されないものがより好ましい。この 2, 1 挿入に由来する分子鎖末端に関しては、Jungling らの報告 (J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem., 33,

p1305 (1995) ) に基づいて  $^{13}\text{C}$  - NMR スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から各挿入含有率を算出する。なお、アイソタクチックポリプロピレンでは、18.9 ppm 付近に現れるピークが n-ブチル基の末端メチル基炭素に帰属される。また、異常挿入又は分子鎖末端測定に関する  $^{13}\text{C}$  - NMR の測定は、前記の装置及び条件で行えばよい。

また、本発明におけるプロピレン単独重合体は、上記の要件に加えてさらに、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が5質量%以上であることが好ましい。なお、沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定は、ソックスレー抽出器を用い、以下の条件で測定する。

抽出試料：1～2 g

試料形状：パウダー状

(ペレット化したものは粉碎し、パウダー化して用いる)

抽出溶媒：ジエチルエーテル

抽出時間：10時間

抽出回数：180回以上

抽出量の算出方法：以下の式により算出する。

$$\left[ \text{ジエチルエーテルへの抽出量 (g)} / \text{仕込みパウダー質量 (g)} \right] \times 100$$

また、本発明におけるプロピレン単独重合体は、上記に加えてさらに、引張弾性率が100 MPa以下であることが好ましく、より好ましくは70 MPa以下である。この引張弾性率は、6 MPa以上であることが好ましい。6 MPa未満では、型物成形品の形状保持が難しくなる場合がある。

[a'] プロピレン系共重合体

本発明のプロピレン系共重合体は、下記の(1)～(2)を要件

とするプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4 ～ 20 の  $\alpha$ -オレフィンの共重合体である。(1)  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定による立体規則性指標 (P) が 55 ～ 90 モル%であり、かつ

(2) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する分量 (W25) が 20 ～ 100 質量%である

本発明のプロピレン系共重合体が、前記の関係を満たすと、得られる成形体のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという特徴がある。本発明における立体規則性指標 (P) は、前記の日本電子社製の JNM-EX 400 型 NMR 装置を用い、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを前記の条件と同様に測定し、プロピレン連鎖のメソトリアッド (mm) 分率を測定して求めた値である。この値が大きいほど、立体規則性が高いことを意味する。本発明のプロピレン系共重合体としては、立体規則性指標 (P) が 65 ～ 80 モル%であるとさらに好ましい。立体規則性指標 (P) が 55 モル%未満では、弾性率が低下しすぎるため成形性が不良となる。また 90 モル%を超えると硬質となり軟質でなくなる。また、W25 が 30 ～ 100 質量%であるとさらに好ましく、50 ～ 100 質量%であると特に好ましい。W25 が 20%未満では、柔軟性がなくなる。なお、W25 の意味及び測定方法は、前記と同じである。

さらに、本発明のプロピレン系共重合体は、上記の要件の他にゲルパーミエーション (GPC) 法により測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 4 以下及び／又はテトラリン溶媒中 135℃にて測定し

た極限粘度  $[\eta]$  が 0.5 ～ 15.0 デシリットル／g が好ましく、 $M_w/M_n$  が 3.5 以下及び／又は  $[\eta]$  が 1.0 ～ 5.0 デシリットル／g がさらに好ましく、 $M_w/M_n$  が 3 以下及び／又は  $[\eta]$  が 1.0 ～ 3.0 デシリットル／g が特に好ましい。分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 4 を超えると、べたつきが発生することがある。極限粘度  $[\eta]$  が 0.5 デシリットル／g 未満では、べたつきが発生したり、また 15.0 デシリットル／g を超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。なお、上記  $M_w/M_n$  の測定方法は前記と同様である。

さらに、本発明のプロピレン系共重合体は、上記の要件の他に、DSC 測定による融解吸熱量  $\Delta H$  が 20 J／g 以下であると柔軟性が優れ好ましい。さらに、融点 ( $T_m$ ) 及び結晶化温度 ( $T_c$ ) があってもなくてもよいが、軟質性の点からないこと或いは低い値、特に  $T_m$  については 100℃ 以下であることが好ましい。なお、 $\Delta H$ 、 $T_m$  及び  $T_c$  の測定方法は前記と同じである。

本発明のプロピレン系共重合体は、上記の要件に加えてさらに、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が 5 質量％以上であることが好ましい。なお、沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定は、前記と同じである。

また、引張弾性率が 100 MPa 以下であることが好ましく、より好ましくは 70 MPa 以下である。この引張弾性率は、6 MPa 以上であることが好ましい。6 MPa 未満では、型物成形品の形状保持が難しくなる場合がある。

本発明におけるプロピレン系共重合体に関し、炭素数 4 ～ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デ

セン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

さらに、本発明のプロピレン系共重合体は、ランダム共重合体であるものが好ましい。また、プロピレンから得られる構造単位は90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上である。

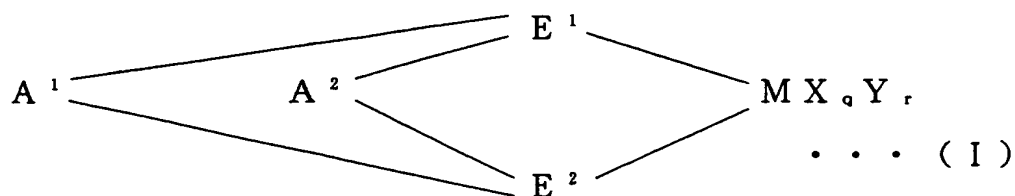
[プロピレン単独重合体(a)及びプロピレン系共重合体(a')の製造方法]

本発明におけるプロピレン単独重合体(a)及びプロピレン系共重合体(a')の製造方法としては、メタロセン触媒と呼ばれる触媒系を用いてプロピレンを単独重合する方法又はプロピレンとエチレン及び/又は炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンを共重合する方法が挙げられる。メタロセン系触媒としては、特開昭58-19309号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-300887号公報、特開平4-211694号公報、特表平1-502036号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を1又は2個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物と助触媒を組み合わせて得られる触媒が挙げられる。

本発明においては、メタロセン触媒のなかでも、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物からなる場合が好ましく、なかでも、2個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせて得られるメタロセン触媒を用いてプロピレンを単独重合する方法又はプロピレンとエチレン及

び／又は炭素数 4 ～ 20 の  $\alpha$ -オレフィンを共重合する方法がさらに好ましい。具体的に例示すれば、

(A) 一般式 (I)



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっているもよく、Xはσ結合性又はπ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっているもよく、他のX、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>又はYと架橋しているもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているもよく、他のY、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>又はXと架橋しているもよく、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-Se-、-NR<sup>1</sup>-、-PR<sup>1</sup>-、-P(O)R<sup>1</sup>-、-BR<sup>1</sup>-又は-AlR<sup>1</sup>-を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっている



いてもよい。 $q$  は 1 ～ 5 の整数で  $[(M \text{ の原子価}) - 2]$  を示し、 $r$  は 0 ～ 3 の整数を示す。]

で表される遷移金属化合物、及び (B) 該 (B - 1) (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物、(B - 2) アルミノキサン及び (B - 3) ルイス酸から選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを単独重合させる方法、またはプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4 ～ 20 の  $\alpha$ -オレフィンを共重合させる方法が挙げられる。

上記一般式 (I) において、M は周期律表第 3 ～ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性などの点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。 $E^1$  及び  $E^2$  はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 ( $-N<$ )、ホスフィン基 ( $-P<$ )、炭化水素基 [ $>CR-$ ,  $>C<$ ] 及び珪素含有基 [ $>SiR-$ ,  $>Si<$ ] (但し、R は水素または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) の中から選ばれた配位子を示し、 $A^1$  及び  $A^2$  を介して架橋構造を形成している。また、 $E^1$  及び  $E^2$  はたがいに同一でも異なってもよい。この  $E^1$  及び  $E^2$  としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

また、X は  $\sigma$  結合性又は  $\pi$  結合性の配位子を示し、X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なってもよく、他の X,  $E^1$ ,  $E^2$

又はYと架橋していてもよい。 $\sigma$ 結合性の配位子の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のスルホキシド基及び炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基や、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントニル基などのアリール基が挙げられる。なかでもメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基やフェニル基などのアリール基が好ましい。炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基が挙げられる。なかでもトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基などハロゲン化アルキル基が好ましい。炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基等が挙げられる。炭素数6～20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基等が挙げられる。炭素数1～20のアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、

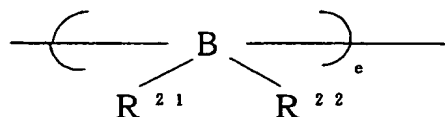
ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジシクロヘキシルアミド基、メチルエチルアミド基等のアルキルアミド基や、ジビニルアミド基、ジプロペニルアミド基、ジシクロヘキセニルアミド基などのアルケニルアミド基；ジベンジルアミド基、フェニルエチルアミド基、フェニルプロピルアミド基などのアリールアルキルアミド基；ジフェニルアミド基、ジナフチルアミド基などのアリールアミド基が挙げられる。炭素数 1 ～ 20 の珪素含有基としては、メチルシリル基、フェニルシリル基などのモノ炭化水素置換シリル基；ジメチルシリル基、ジフェニルシリル基などのジ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などのトリ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基、フェニルジメチルシリルエチル基などの珪素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基などの珪素置換アリール基などが挙げられる。なかでも珪素置換アルキル基が好ましく、特にトリメチルシリルメチル基、フェニルジメチルシリルエチル基などが好ましい。炭素数 1 ～ 20 のスルフィド基としては、メチルスルフィド基、エチルスルフィド基、プロピルスルフィド基、ブチルスルフィド基、ヘキシルスルフィド基、シクロヘキシルスルフィド基、オクチルスルフィド基などのアルキルスルフィド基や、ビニルスルフィド基、プロペニルスルフィド基、シクロヘキセニルスルフィド基などのアルケニルスルフィド基；ベンジルスルフィド基、フェニルエチルスルフィド基、フェニルプロピルスルフィド基などのアリールアルキルスルフィド基；フェニルスルフィド基、トリル

スルフィド基、ジメチルフェニルスルフィド基、トリメチルフェニルスルフィド基、エチルフェニルスルフィド基、プロピルフェニルスルフィド基、ビフェニルスルフィド基、ナフチルスルフィド基、メチルナフチルスルフィド基、アントラセニルスルフィド基、フェナントニルスルフィド基などのアリールスルフィド基が挙げられる。炭素数 1 ～ 20 のスルホキシド基としては、メチルスルホキシド基、エチルスルホキシド基、プロピルスルホキシド基、ブチルスルホキシド基、ヘキシルスルホキシド基、シクロヘキシルスルホキシド基、オクチルスルホキシド基などのアルキルスルホキシド基や、ビニルスルホキシド基、プロペニルスルホキシド基、シクロヘキセニルスルホキシド基などのアルケニルスルホキシド基；ベンジルスルホキシド基、フェニルエチルスルホキシド基、フェニルプロピルスルホキシド基などのアリールアルキルスルホキシド基；フェニルスルホキシド基、トリルスルホキシド基、ジメチルフェニルスルホキシド基、トリメチルフェニルスルホキシド基、エチルフェニルスルホキシド基、プロピルフェニルスルホキシド基、ビフェニルスルホキシド基、ナフチルスルホキシド基、メチルナフチルスルホキシド基、アントラセニルスルホキシド基、フェナントニルスルホキシド基などのアリールスルホキシド基が挙げられる。炭素数 1 ～ 20 のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、パルミトイル基、テアロイル基、オレオイル基等のアルキルアシル基、ベンゾイル基、トルオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、フタロイル基等のアリールアシル基、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸からそれぞれ誘導されるオキサリル基、マロニル基、スクシニル基等が挙げられる。

$\pi$  結合性の配位子の具体例としては、炭素数 4 ～ 20 の共役ジエン結合を有する化合物、炭素数 5 ～ 20 の非共役ジエン結合を有する化合物などが挙げられる。炭素数 4 ～ 20 の共役ジエン結合を有する化合物としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1, 3-ヘプタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3, 5-ヘキサトリエン、1, 3, 6-ヘプタトリエン、ジフェニルブタジエン等が挙げられる。炭素数 5 ～ 20 の非共役ジエン結合を有する化合物としては、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン等が挙げられる。X に  $\pi$  結合性の配位子を導入すると活性が高くなるという特徴がある。

Y はルイス塩基を示し、Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なってもよく、他の Y や  $E^1$ ,  $E^2$  又は X と架橋していてもよい。該 Y のルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。

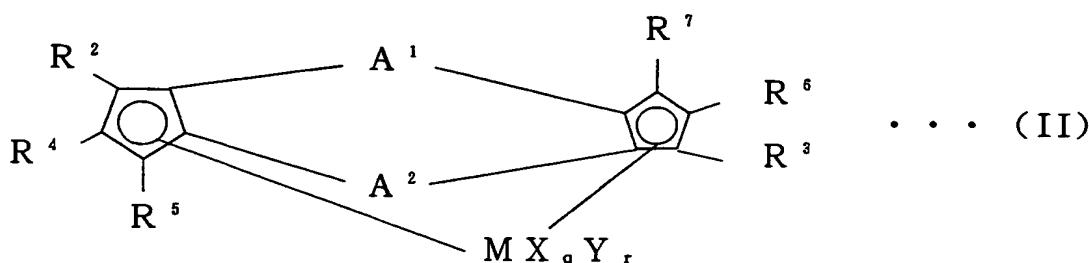
次に、 $A^1$  及び  $A^2$  は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$  又は  $-AlR^1-$  を示し、 $R^1$  は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。このような架橋基としては、例えば一般式



(Bは周期律表第14族元素であり、例えば炭素、珪素、ゲルマニウム、スズが挙げられる。 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なってもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。 $e$ は1～4の整数を示す。)

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基( $CH_2=C=$ )、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基などを挙げることができる。これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。 $q$ は1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、 $r$ は0～3の整数を示す。

この一般式(I)で表される遷移金属化合物において、 $E^1$ 及び $E^2$ が置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である場合、 $A^1$ 及び $A^2$ の架橋基の結合は、(1, 2') (2, 1')二重架橋型が好ましい。このような一般式(I)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(II)



で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子と

する遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式 (II) において、M, X, Y,  $A^1$ ,  $A^2$ , q 及び r は上記一般式 (I) と同じである。 $R^2 \sim R^7$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要であり、好ましくは酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基である。また、 $R^2 \sim R^7$  はたがいにより異なってもよく、隣接する基同士がたがいにより結合して環を形成していてもよい。なかでも、 $R^4$  と  $R^5$  は環を形成していること及び  $R^6$  と  $R^7$  は環を形成していることが好ましい。 $R^2$  及び  $R^3$  としては、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基が重合活性が高くなり好ましい。一般式 (I) で表される遷移金属化合物としては一般式 (II) で表される遷移金属化合物が好ましく、一般式 (II) で表される遷移金属化合物のうち  $R^2 \sim R^7$  がヘテロ原子含有基であるものが好ましい。最も好ましくは一般式 (III) で表される遷移金属化合物である。

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子が (1, 2') (2, 1') 二重架橋型が好ましい。

一般式 (I) で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (3 - メチルインデニル) ジルコニウムジ

クロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス  
(4, 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'  
- エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4 - イソプロピルイ  
ンデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2,  
1' - エチレン) - ビス (5, 6 - ジメチルインデニル) ジルコニ  
ウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン)  
- ビス (4, 7 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロ  
リド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4  
- フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エ  
チレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (3 - メチル - 4 - イソプ  
ロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレ  
ン) (2, 1' - エチレン) - ビス (5, 6 - ベンゾインデニル)  
ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イ  
ソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド,  
(1, 2' - メチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (インデニ  
ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1'  
- イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリ  
ド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレ  
ン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジ  
メチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - メチ  
ルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシ  
リレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - n - プチルイ  
ンデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレ  
ン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - i - プロピルイン  
デニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン  
) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - トリメチルシリルメ



チルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3 -フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 5 -ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4 -イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (5, 6 -ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 7 -ジ- i -プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4 -フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3 -メチル- 4 - i -プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (5, 6 -ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3 -メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3 - i -プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3 - n -ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3 -トリメチルシリルメチルインデニル) ジ

ルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - i - プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - n - ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - i - プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - n - ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - トリメチルシリルインデニル)

ニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン)  
(2, 1' -ジメチルシリレン) (3 -メチルシクロペンタジエニ  
ル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ  
ド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデ  
ン) (3 -メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペ  
ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシ  
リレン) (2, 1' -エチレン) (3 -メチルシクロペンタジエニ  
ル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ  
ド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) (3 -メチル  
シクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジ  
ルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソ  
プロピリデン) (3 -メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチ  
ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -  
メチレン) (2, 1' -メチレン) (3 -メチルシクロペンタジエ  
ニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
リド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン)  
(3 -メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタ  
ジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデ  
ン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3 -メチルシクロペンタジ  
エニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク  
ロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシ  
リレン) (3, 4 -ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'  
-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1  
, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3,  
4 -ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシク  
ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチ

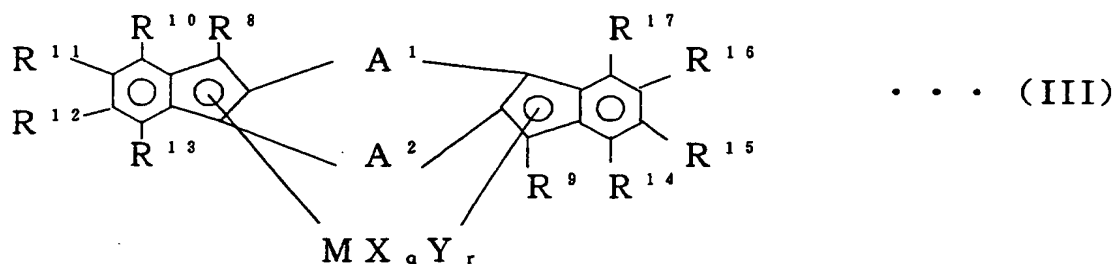
ルシリレン) (2, 1' - エチレン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - メチレン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) (3 - メチル - 5 - エチルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) (3 - メチル - 5 - エチルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) (3 - メチル - 5 - イソプロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - イソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) (3 - メチル

－ 5 － n － ブチルシクロペンタジエニル) (3' － メチル－ 5' －  
n － ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
2' － ジメチルシリレン) (2, 1' － ジメチルシリレン) (3 －  
メチル－ 5 － フェニルシクロペンタジエニル) (3' － メチル－ 5'  
－ フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
2' － ジメチルシリレン) (2, 1' － イソプロピリデン) (3 －  
メチル－ 5 － エチルシクロペンタジエニル) (3' － メチル－ 5'  
－ エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
2' － ジメチルシリレン) (2, 1' － イソプロピリデン) (3 －  
メチル－ 5 － i － プロピルシクロペンタジエニル) (3' － メチル  
－ 5' － i － プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
リド, (1, 2' － ジメチルシリレン) (2, 1' － イソプロピリ  
デン) (3 － メチル－ 5 － n － ブチルシクロペンタジエニル) (3'  
－ メチル－ 5' － n － ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム  
ジクロリド, (1, 2' － ジメチルシリレン) (2, 1' － イソプ  
ロピリデン) (3 － メチル－ 5 － フェニルシクロペンタジエニル)  
(3' － メチル－ 5' － フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウ  
ムジクロリド, (1, 2' － ジメチルシリレン) (2, 1' － エチ  
レン) (3 － メチル－ 5 － エチルシクロペンタジエニル) (3' －  
メチル－ 5' － エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
リド, (1, 2' － ジメチルシリレン) (2, 1' － エチレン)  
(3 － メチル－ 5 － i － プロピルシクロペンタジエニル) (3' －  
メチル－ 5' － i － プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウム  
ジクロリド, (1, 2' － ジメチルシリレン) (2, 1' － エチレ  
ン) (3 － メチル－ 5 － n － ブチルシクロペンタジエニル) (3'  
－ メチル－ 5' － n － ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム

ジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - エチレン) (3 - メチル - 5 - フェニルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチル - 5 - エチルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチル - 5 - i - プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - i - プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチル - 5 - n - ブチルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - n - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチル - 5 - フェニルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチル - 5 - i - プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - i - プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3 - メチル - 5 - i - プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - i - プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチル - 5 - i - プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' - i - プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3 - メチル - 5 - i - プロピルシクロペンタジエニル) (3' - メチル - 5' -

i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げるることができる。もちろんこれらに限定されるものではない。また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。

上記一般式 (II) で表される遷移金属化合物の中では、一般式 (III)



で表される遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式 (III) において、M, X, Y, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, q 及び r は上記一般式 (I) と同じである。R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> の少なくとも一つは酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基を示し、R<sup>10</sup> ~ R<sup>17</sup> は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、又は酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基を示す。ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。珪素含有基としては、炭素数 1 ~ 20 の珪素含有基が挙げられ、具体的には、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。ヘテロ原子含有基としては、炭素数 1 ~ 20 のヘテロ原子含有基が挙げられ、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などの窒素含有基や、フェニルスルフィド基、メチルスルフィド基等の硫黄含有

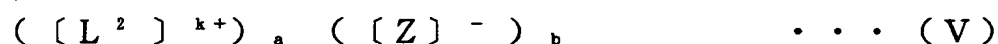
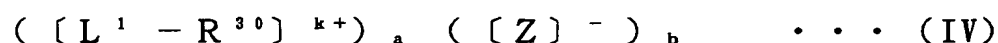
基；ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基などの燐含有基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの酸素含有基などが挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基や、フェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；トリル基、キシリル基などのアルキルアリール基などが挙げられる。

上記一般式(III)で表される遷移金属化合物の具体例としては、  
(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-エトキシメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-エトキシエチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-メトキシメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-メトキシエチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-イソプロピリデン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-イソプロピリデン)ビス(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-メチレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-



メチレン)ビス(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン)(2, 1'-メチレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン)(2, 1'-メチレン)ビス(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド等、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

次に、(B)成分のうちの(B-1)成分としては、上記(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式(IV)、(V)



(ただし、 $L^2$  は  $M^2$ 、 $R^{31}R^{32}M^3$ 、 $R^{33}$ 、C 又は  $R^{34}M^3$  である。)

〔(IV)、(V)式中、 $L^1$  はルイス塩基、 $[Z]^-$  は、非配位性アニオン  $[Z^1]^-$  及び  $[Z^2]^-$ 、ここで  $[Z^1]^-$  は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち  $[M^1 G^1 G^2 \dots G^f]^-$

(ここで、 $M^1$  は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシル

オキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数 2 ～ 20 のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$  のうち 2 つ以上が環を形成していてもよい。 $f$  は  $\{ (\text{中心金属 } M^1 \text{ の原子価}) + 1 \}$  の整数を示す。)、  $[Z^2]^-$  は、酸解離定数の逆数の対数 ( $pK_a$ ) が  $-10$  以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 $R^{30}$  は水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 $R^{31}$  及び  $R^{32}$  はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{33}$  は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 $R^{34}$  はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 $k$  は  $\{ L^1 - R^{30} \}$ 、 $[L^2]$  のイオン価数で 1 ～ 3 の整数、 $a$  は 1 以上の整数、 $b = (k \times a)$  である。 $M^2$  は、周期律表第 1 ～ 3、11 ～ 13、17 族元素を含むものであり、 $M^3$  は、周期律表第 7 ～ 12 族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

ここで、 $L^1$  の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 $N$ -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 $p$ -ブロモ- $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、 $p$ -ニトロ- $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息

香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

$R^{30}$ の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができ、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。 $R^{33}$ の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基などを挙げることができ、 $R^{34}$ の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、 $M^2$ の具体例としては、Li, Na, K, Ag, Cu, Br, I, I<sub>3</sub>などを挙げることができる、 $M^3$ の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Znなどを挙げることができる。

また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^1 G^1 G^2 \cdots G^f]$ において、 $M^1$ の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、 $G^1$ 、 $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリーロキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-オクチル基、n-エICOSIL基、フェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-tert-ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタ

フルオロフェニル基，3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル基，ビス（トリメチルシリル）メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基，トリメチルゲルミル基，ジフェニルアルシン基，ジシクロヘキシルアンチモン基，ジフェニル硼素などが挙げられる。

また、非配位性のアニオンすなわち  $pK_a$  が  $-10$  以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基  $[Z^2]^-$  の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン  $(CF_3SO_3)^-$ ，ビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチルアニオン，ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ベンジルアニオン，ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド，過塩素酸アニオン  $(ClO_4)^-$ ，トリフルオロ酢酸アニオン  $(CF_3CO_2)^-$ ，ヘキサフルオロアンチモンアニオン  $(SbF_6)^-$ ，フルオロスルホン酸アニオン  $(FSO_3)^-$ ，クロロスルホン酸アニオン  $(ClSO_3)^-$ ，フルオロスルホン酸アニオン／5-フッ化アンチモン  $(FSO_3/SbF_5)^-$ ，フルオロスルホン酸アニオン／5-フッ化砒素  $(FSO_3/AsF_5)^-$ ，トリフルオロメタンスルホン酸／5-フッ化アンチモン  $(CF_3SO_3/SbF_5)^-$  などを挙げることができる。

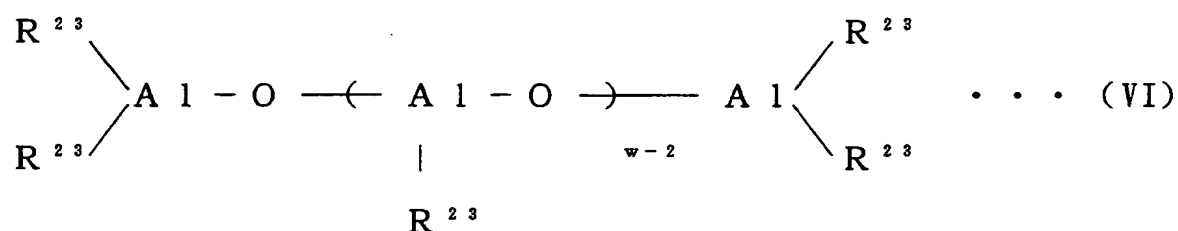
このような前記（A）成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち（B-1）成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリ- $n$ -ブチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸メチル（トリ- $n$ -ブチル）アンモニウム，テトラフェニル硼酸ベンジル（トリ- $n$ -ブチル）ア

ンモニウム, テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム, テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム, テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-n-ブチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルピリジニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム, テトラキス〔ビス(3, 5-ジトリフルオロメチル)フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸フェロ

セニウム，テトラフェニル硼酸銀，テトラフェニル硼酸トリチル，テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（１，１’－ジメチルフェロセニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラフルオロ硼酸銀，ヘキサフルオロ燐酸銀，ヘキサフルオロ砒素酸銀，過塩素酸銀，トリフルオロ酢酸銀，トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げるができる。

（Ｂ－１）は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

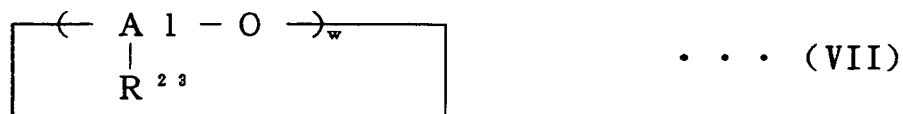
一方、（Ｂ－２）成分のアルミノキサンとしては、一般式（VI）



（式中、 $\text{R}^{23}$ は炭素数１～２０、好ましくは１～１２のアルキル基，アルケニル基，アリール基，アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 $w$ は平均重合度を示し、通常２～５０、好ましくは２～４０の整数である。なお、各 $\text{R}^{23}$ は同じでも

異なっているもよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (VII)



(式中、 $\text{R}^{2,3}$ 及び $w$ は前記一般式 (VI) におけるものと同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B-3) 成分のルイス酸については特に制限はなく、有機化合物でも固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、硼素化合物やアルミニウム化合物などが、無機化合物としてはマグネシウム化合物、アルミニウム化合物などが効率的に活性点を形成できる点から好ましく用いられる。該アルミニウム化合物としては例えばビ

ス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）アルミニウムメチル，（１，１－ビ－２－ナフトキシ）アルミニウムメチルなどが、マグネシウム化合物としては例えば塩化マグネシウム，ジエトキシマグネシウムなどが、アルミニウム化合物としては酸化アルミニウム，塩化アルミニウムなどが、硼素化合物としては例えばトリフェニル硼素，トリス（ペンタフルオロフェニル）硼素，トリス〔３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕硼素，トリス〔（４－フルオロメチル）フェニル〕硼素，トリメチル硼素，トリエチル硼素，トリ－ｎ－ブチル硼素，トリス（フルオロメチル）硼素，トリス（ペンタフルオロエチル）硼素，トリス（ノナフルオロブチル）硼素，トリス（２，４，６－トリフルオロフェニル）硼素，トリス（３，５－ジフルオロ）硼素，トリス〔３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕硼素，ビス（ペンタフルオロフェニル）フルオロ硼素，ジフェニルフルオロ硼素，ビス（ペンタフルオロフェニル）クロロ硼素，ジメチルフルオロ硼素，ジエチルフルオロ硼素，ジ－ｎ－ブチルフルオロ硼素，ペンタフルオロフェニルジフルオロ硼素，フェニルジフルオロ硼素，ペンタフルオロフェニルジクロロ硼素，メチルジフルオロ硼素，エチルジフルオロ硼素，ｎ－ブチルジフルオロ硼素などが挙げられる。

これらのルイス酸は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記（Ａ）触媒成分と（Ｂ－３）触媒成分との使用割合は、モル比で、好ましくは１０：１～１：２０００、より好ましくは５：１～１：１０００、さらに好ましくは２：１～１：５００の範囲が望ましく、この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、触媒成分（Ｂ）としては



(B-1), (B-2), (B-3)などを単独または二種以上組み合わせることもできる。

(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:1000000、より好ましくは1:10~1:100000の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、触媒成分(B)としては(B-1),

(B-2), (B-3)を単独または二種以上組み合わせることもできる。

本発明の製造方法における重合用触媒は、上記(A)成分及び(B)成分に加えて(C)成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VIII)



〔式中、 $R^{36}$ は炭素数1~10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1~3の整数である〕

で示される化合物が用いられる。

前記一般式(VIII)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウム

クロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

本発明の製造方法においては、上述した（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を用いて予備接触を行なう事もできる。本発明においては、（Ａ）成分として（Ａ'）成分や（Ａ''）成分を用いること好ましい。予備接触は、（Ａ）成分に、例えば、（Ｂ）成分を接触させる事により行なう事ができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である（Ｂ）使用割合の低減など、触媒コストの低減に効果的である。また、さらに、（Ａ）成分と（Ｂ－２）成分を接触させる事により、上記効果と伴に、分子量向上効果も見られる。また、予備接触温度は、通常－２０℃～２００℃、好ましくは－１０℃～１５０℃、より好ましくは、０℃～８０℃である。予備接触においては、溶媒として不活性炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、などを用いる事ができる。これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

前記（Ａ）触媒成分と（Ｃ）触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは１：１～１：１００００、より好ましくは１：５～１：２０００、さらに好ましくは１：１０ないし１：１０００の範囲が望ましい。該（Ｃ）触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミ

ニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

一方、上記以外の担体として、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  などで代表される一般式  $\text{MgR}^{37}_x\text{X}^1_y$  で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 $\text{R}^{37}$  は炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基又は炭素数 6～20 のアリール基、 $\text{X}^1$  はハロゲン原子又は炭素数 1～20 のアルキル基を示し、 $x$  は 0～2、 $y$  は 0～2 であり、かつ  $x+y=2$  である。各  $\text{R}^{37}$  及び各  $\text{X}^1$  はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。

本発明において用いられる担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常 $1 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu m$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \mu m$ である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 m^2/g$ 、好ましくは $50 \sim 500 m^2/g$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 cm^3/g$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 cm^3/g$ である。

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサィエティ、第60巻、第309ページ（1983年）参照）。

さらに、上記担体が無機酸化物の場合は、通常 $150 \sim 1000^\circ C$ 、好ましくは $200 \sim 800^\circ C$ で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、（A）触媒成分及び（B）触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは（A）触媒成分及び（B）触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

該担体に、（A）成分及び（B）成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①（A）成分及び（B）成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有珪素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で（A）成分及び（B）成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と（A）成分及び／又は（B）成分と有機ア

ルミニウム化合物又はハロゲン含有珪素化合物とを反応させる方法、④（Ａ）成分又は（Ｂ）成分を担体に担持させたのち、（Ｂ）成分又は（Ａ）成分と混合する方法、⑤（Ａ）成分と（Ｂ）成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥（Ａ）成分と（Ｂ）成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。

なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、（Ｃ）成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

本発明においては、前記（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。具体的には、周波数が１～１０００ｋＨｚの超音波、好ましくは１０～５００ｋＨｚの超音波が挙げられる。

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記（Ｃ）成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧～２ＭＰａ（ｇａｕｇｅ）加えて、－２０～２００℃で１分～２時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

本発明においては、（Ｂ－１）成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは１：５～１：１００００、より好ましくは１：１０～１：５００とするのが望ましく、（Ｂ－２）成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは１：０．５～１：１０００、より好まし

くは 1 : 1 ~ 1 : 50 とするのが望ましい。(B) 成分として二種以上を混合して用いる場合は、各 (B) 成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A) 成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは 1 : 5 ~ 1 : 10000、より好ましくは 1 : 10 ~ 1 : 500 とするのが望ましい。

(B) 成分〔(B-1) 成分又は (B-2) 成分〕と担体との使用割合、又は (A) 成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常 2 ~ 200  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 10 ~ 150  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは 20 ~ 100  $\mu\text{m}$  であり、比表面積は、通常 20 ~ 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは 50 ~ 500  $\text{m}^2/\text{g}$  である。平均粒径が 2  $\mu\text{m}$  未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、200  $\mu\text{m}$  を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が 20  $\text{m}^2/\text{g}$  未満であると活性が低下することがあり、1000  $\text{m}^2/\text{g}$  を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、本発明の触媒において、担体 100 g 中の遷移金属量は、通常 0.05 ~ 10 g、特に 0.1 ~ 2 g であることが望ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明で用いるプロピレン系重合体は、上述した重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合、またはプロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数 4 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることにより製造される。

この場合、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重

合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常  $-100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは  $0 \sim 130^{\circ}\text{C}$  である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記 (A) 成分 (モル比) が好ましくは  $1 \sim 10^8$ 、特に  $100 \sim 10^5$  となることが好ましい。さらに、重合時間は通常 5 分～10 時間、反応圧力は好ましくは常圧～ $20\text{ MPa (gauge)}$  さらに好ましくは常圧～ $10\text{ MPa (gauge)}$  である。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 $\alpha$ -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重

合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

また、予備重合温度は、通常 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。予備重合においては、溶媒として、不活性炭化水素，脂肪族炭化水素，芳香族炭化水素，モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$  ( $135^{\circ}\text{C}$ デカリン中で測定) が $0.2$ デシリットル/g以上、特に $0.5$ デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分 $1$ ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が $1 \sim 10000$ g、特に $10 \sim 1000$ gとなるように条件を調整することが望ましい。

### [3] プロピレン系樹脂組成物

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、前記プロピレン系重合体[1]、前記プロピレン単独重合体[a]又は前記プロピレン系共重合体[a']に造核剤を添加してなる樹脂組成物である。一般に、プロピレン系重合体の結晶化は、結晶核生成過程と結晶成長過程の2過程からなり、結晶核生成過程では、結晶化温度との温度差や分子鎖の配向等の状態がその結晶核生成速度に影響を与えられている。特に分子鎖の吸着等を経て分子鎖配向を助長する効果のある物質が存在すると結晶核生成速度は著しく増大することが知られている。本発明における造核剤としては、結晶核生成過程の進行速度を向上させる効果があるものであればよい。結晶核生成過程の進行速度を向上させる効果があるものとしては、重合体の分子鎖の吸着過程を経て分子鎖配向を助長する効果のある物質が挙げられる。



本発明における造核剤の具体例としては、高融点ポリマー、有機カルボン酸若しくはその金属塩、芳香族スルホン酸塩若しくはその金属塩、有機リン酸化合物若しくはその金属塩、ジベンジリデンソルビトール若しくはその誘導体、ロジン酸部分金属塩、無機微粒子、イミド類、アミド類、キナクリドン類、キノン類又はこれらの混合物が挙げられる。

高融点ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタン等のポリビニルシクロアルカン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリ 3-メチルペンテン-1、ポリ 3-メチルブテン-1、ポリアルケニルシラン等が挙げられる。

金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピロールカルボン酸ナトリウム等が挙げられる。

ジベンジリデンソルビトール又はその誘導体としては、ジベンジリデンソルビトール、1, 3:2, 4-ビス(o-3, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス(o-2, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス(o-4-エチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス(o-4-クロロベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ジベンジリデンソルビトール等が挙げられる。また、具体的には、新日本理化(製)のゲルオールMDやゲルオールMD-R(商品名)等も挙げられる。

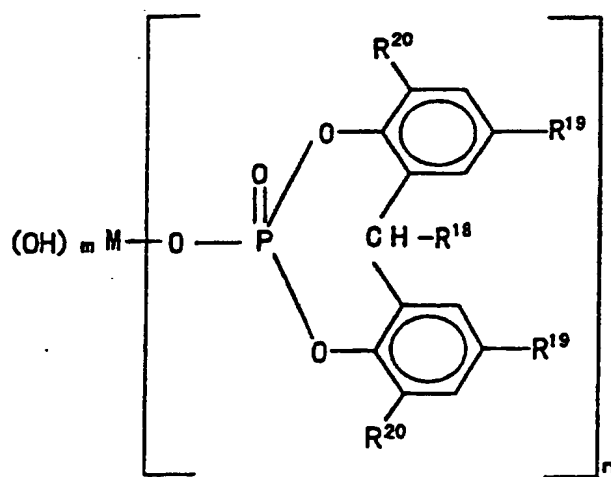
ロジン酸部分金属塩としては、荒川化学工業(製)のピンクリスタルKM1600、ピンクリスタルKM1500、ピンクリスタルKM1300(商品名)等が挙げられる。

無機微粒子としては、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉末、アルミナ、シリカ、ケイ藻土、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉末、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、硫化モリブデン等が挙げられる。

アミド化合物としては、アジピン酸ジアニリド、スペリン酸ジアニリド等が挙げられる。

これらの造核剤は、一種類を用いてもよく、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明のプロピレン系樹脂組成物としては、造核剤として下記一般式で示される有機リン酸金属塩及び／又はタルク等の無機微粒子を用いることが臭いの発生が少なく好ましい。このプロピレン系樹脂組成物は食品向けの用途に好適である。



(式中、 $R^{10}$ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $R^{10}$ 及び $R^{20}$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム及び亜鉛のうちのいずれかを示し、Mがアルカリ金属のときmは0を、nは1を示し、Mがアルカリ土類金属又は亜鉛のときnは1又は2を示し、nが1のときmは1を、nが2のときmは0を示し、Mがアルミニウムのときmは1を、nは2を示す。)

有機リン酸金属塩の具体例としては、アデカスタブNA-11やアデカスタブNA-21（旭電化株式会社（製））が挙げられる。

さらに、本発明のプロピレン系樹脂組成物としては、造核剤として前記のタルク等の無機微粒子を用いると、フィルムに成形した場合、スリップ性にも優れ、印刷特性などの特性が向上するので好ましい。さらには、造核剤として前記のジベンジリデンソルビトール又はその誘導体を用いると、透明性に優れるので好ましい。さらには、造核剤として前記のアミド化合物を用いると、剛性に優れるので好ましい。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン系重合体〔1〕、前記プロピレン単独重合体〔a〕又は前記プロピレン系共重合体〔a'〕と造核剤、及び所望に応じて用いられる各種添加剤とをヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドしたものであってもよい。または、単軸又は2軸押出機、バンパリーミキサー等を用いて、熔融混練したものであってもよい。或いは、造核剤として高融点ポリマーを用いる場合は、プロピレン系重合体製造時に、リアクター内で高融点ポリマーを同時又は逐次的に添加して製造したものであってもよい。所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防

止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。

本発明における造核剤の添加量は通常、プロピレン系重合体〔1〕、前記プロピレン単独重合体〔a〕又は前記プロピレン系共重合体〔a'〕に対して10ppm以上であり、好ましくは10～10000ppmの範囲であり、より好ましくは10～5000ppmの範囲であり、さらに好ましくは10～2500ppmである。10ppm未満では成形性の改善がみられず、一方、10000ppmを超える量を添加しても好ましい効果が増大しないことがある。

#### 〔4〕成形体

本発明の成形体は、前記のプロピレン系重合体〔1〕、前記プロピレン単独重合体〔a〕、前記プロピレン系共重合体〔a'〕又は前記プロピレン系樹脂組成物〔3〕を成形して得られる成形体である。本発明の成形体は、軟質性（柔軟性とも言う）があり、弾性回復率（引っ張っても元に戻る性質）が高く、軟質性がある即ち弾性率が低いわりにはべたつきが少なくかつ透明性に優れているという特徴がある。

本発明の成形体としては、フィルム、シート、容器、自動車内装材、架電製品のハウジング材等が挙げられる。フィルムとしては、食品包装用フィルムや農業用フィルム（ビニールハウスの例）等が挙げられる。容器としては、透明性に優れているので、透明ケース、透明ボックス、化粧箱等が挙げられる。

成形体の成形方法としては、射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法、ガスアシスト射出成形法、押し出し成形法、ブロー成形法等が挙げられる。

成形条件については、樹脂が熔融流動する温度条件であれば特に

制限はなく、通常、樹脂温度 50℃～300℃、金型温度 60℃以下で行うことができる。

本発明の成形体として、フィルムを製膜する場合は、一般的な圧縮成形法、押し出し成形法、ブロー成形法、キャスト成形法等により行うことができる。

また、フィルムは延伸してもよくしなくともよい。延伸する場合は、2軸延伸が好ましい。2軸延伸の条件としては、下記のような条件が挙げられる。

①シート成形時の成形条件

樹脂温度 50～200℃、チルロール温度 50℃以下

②縦延伸条件

延伸倍率 3～7 倍、延伸温度 50～100℃

③横延伸条件

延伸倍率 6～12 倍、延伸温度 50～100℃

また、フィルムは必要に応じてその表面を処理し、表面エネルギーを大きくしたり、表面を極性にしたりしてもよい。例えば処理方法としては、コロナ放電処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾンや紫外線照射処理等が挙げられる。表面の凹凸化方法としては、例えば、サンドブラスト法、溶剤処理法等が挙げられる。

フィルムには、常用される酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等を必要に応じて配合することができる。

更に、タルク等の無機微粒子を含むフィルムは、スリップ性にも優れるため、製袋、印刷等の二次加工性が向上し、各種自動充填包装ラミネート等の高速製造装置でのあらゆる汎用包装フィルムに好適である。

造核剤として前記のジベンジリデンソルビトール又はその誘導体を含むプロピレン系樹脂組成物を成形してなるフィルムは、特に透明性に優れディスプレイ効果が大きいいため、玩具、文具等の包装に好適である。

造核剤として前記のアミド化合物を含むプロピレン系樹脂組成物を成形してなるフィルムは、特に剛性に優れ、高速製袋における巻き皺等の問題が起こりにくいため、高速製袋機でのあらゆる汎用包装フィルムとして好適である。

#### 〔5〕プロピレン系樹脂改質剤

本発明のプロピレン系樹脂改質剤は、前記のプロピレン系重合体〔1〕、前記プロピレン単独重合体〔a〕又は前記プロピレン系共重合体〔a'〕からなる樹脂改質剤である。本発明のプロピレン系樹脂改質剤は、軟質性があり、べとつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成形体を与えることができるという特徴がある。すなわち、本発明のプロピレン系樹脂改質剤は、前記したようにプロピレン単独重合体、プロピレン系重合体が特定のものであり、特にポリプロピレン連鎖部分に結晶性の部分が若干存在するので、従来の改質剤である軟質ポリオレフィン樹脂に比較してべとつきが少ない。さらに、本発明のプロピレン系樹脂改質剤はポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン系樹脂との相溶性に優れる。その結果、従来の改質剤であるエチレン系ゴム等を用いる場合に比べ、表面特性（べとつき等）の低下が少なく、透明性が高い。以上のような特徴があり、本発明のプロピレン系樹脂改質剤は、柔軟性、透明性の物性改良剤として好適に使用することができる。

以下に、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

まず、本発明の重合体の樹脂特性及び物性の評価方法について説明する。

(1)  $[\eta]$  の測定

(株) 離合社の VM R - 0 5 3 型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中 1 3 5 °C において測定した。

(2) ペンタッド分率、トリアッド分率及び異常挿入分率の測定  
明細書本文中に記載した方法により測定した。すなわち、メソペンタッド分率 (m m m m 分率)、トリアッド分率及びラセミペンタッド分率 (r r r r 分率) は、エイ・ザンベリ (A. Z a m b e l l i) 等により「M a c r o m o l e c u l e s, 6, 9 2 5 (1 9 7 3)」で提案された方法に準拠し、 $^{13}\text{C}$  核磁気共鳴スペクトルのメチル基のシグナルを測定し、ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ分率及びラセミ分率並びにトリアッド分率 (m m, r r, m r) を求めた。(m - 2, 1)、(r - 2, 1) 及び (1, 3) は G r a s s i らの報告 (Macromolucules, 21, p. 617 (1988)) 及び B u s i c o らの報告 (Macromolucules, 27, p. 7538 (1994)) に基づいて  $^{13}\text{C}$  - N M R スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から各挿入含有率を算出した。  
(m - 2, 1) は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 1 7 . 2 p p m 付近に現れる  $P\alpha$ ,  $\gamma$  threo に帰属するピークの積分強度の比をメソ - 2, 1 挿入含有率 (%) として算出した。(r - 2, 1) は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 1 5 . 0 p p m 付近に現れる  $P\alpha$ ,  $\gamma$  threo に帰属するピークの積分強度の比をラセミ - 2, 1 挿入含有率 (%) として算出した。  
(1, 3) は、全メチン炭素領域における積分強度に対する 3 1 . 0 p p m 付近に現れる  $T\beta$ ,  $\gamma$  + に帰属するピークの積分強

度の比を 1, 3 挿入含有率 (%) として算出した。なお、メソー 2, 1 挿入、ラセミー 2, 1 挿入又は 1, 3 挿入に帰属されるべきピークがノイズ内に隠れる等で識別できないことがある場合は、各異種結合含有率 ( $m-2, 1$ )、( $r-2, 1$ ) 又は (1, 3) は 0 とみなした。

$^{13}\text{C}$  核磁気共鳴スペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行った。

装置：日本電子（株）製 JNM-EX 400 型  $^{13}\text{C}$ -NMR 装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：220 mg / ミリリットル

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの 90 :  
10 (容量比) 混合溶媒

温度：130 °C

パルス幅：45 °

パルス繰り返し時間：4 秒

積算：10000 回

(3) 共重合体中のモノマー単位の含有量 (モル%)

日本電子社製の JNM-EX 400 型 NMR 装置を用い、以下の条件で  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

試料濃度 : 220 mg / NMR 溶媒 3 ml

NMR 溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン / ベンゼン- $d_6$  (90/10 vol %)

測定温度 : 130 °C

パルス幅 : 45 °

パルス繰り返し時間：10 秒



積算回数 : 4 0 0 0 回

(a) エチレン単位

プロピレンとエチレンのランダム共重合体について $^{13}\text{C}$ -NMRにより測定したスペクトルの各シグナルの化学シフトと帰属を第1表に示す。

第1表 エチレン-プロピレン共重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおける各シグナルの帰属

番号	化学シフト	帰 属
①	45.1~47.3	P P P S $\alpha$ $\alpha$
②	42.3	P P <u>P</u> S $\alpha$ $\alpha$
③	38.6	P <u>P</u> <u>P</u> T $\alpha$ $\gamma$
④	38.0	S $\alpha$ $\gamma$
⑤	37.5	S $\alpha$ $\delta$
⑥	36.0	<u>P</u> P P S $\alpha$ $\beta$
⑦	36.0	<u>P</u> P <u>P</u> T $\alpha$ $\beta$
⑧	34.9	E <u>P</u> <u>P</u> T P E <u>P</u> S $\alpha$ $\beta$
⑨	34.6	E <u>P</u> P P T P E <u>P</u> S $\alpha$ $\beta$
⑩	34.1	E <u>P</u> P P T $\gamma$ $\gamma$
⑪	33.7	E <u>E</u> <u>P</u> P T $\gamma$ $\delta$
⑫	33.3	E P <u>E</u> T $\delta$ $\delta$
⑬	31.6	P P <u>P</u> T $\beta$ $\gamma$
⑭	31.4	E <u>P</u> <u>P</u> T $\beta$ $\gamma$
⑮	31.0	P <u>P</u> E T $\beta$ $\delta$
⑯	30.7	P <u>P</u> P S $\alpha$ $\beta$
⑰	30.5	P <u>E</u> E E S $\gamma$ $\delta$
⑱	30.0	E E E S $\delta$ $\delta$
⑲	29.0	P P P T $\beta$ $\beta$
⑳	27.3	P E E S $\beta$ $\delta$
㉑	24.6	P E P S $\alpha$ $\beta$
㉒	21.3~22.7	P $\beta$ $\beta$
㉓	20.6~21.3	P $\beta$ $\beta$
㉔	19.8~20.6	P $\beta$ $\beta$
㉕	17.6	P $\alpha$ $\beta$
㉖	17.2	P $\alpha$ $\gamma$

注) Eはエチレン単位を示す  
化学シフトの単位は p p m

共重合体中のエチレン単位の含有量 ( $\alpha$  (モル%)) は、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したスペクトルにより下記(1)式により求めた。

$$\alpha = E / S \times 100 \cdots (1)$$

ここで、S 及び E はそれぞれ、

$$S = I_{EPE} + I_{PPE} + I_{EEE} + I_{PPP} + I_{PEE} + I_{PEP}$$

$$E = I_{EEE} + 2/3(I_{PEE} + I_{EPE}) + 1/3(I_{PPE} + I_{PEP})$$

であり、また

$$I_{EPE} = I(12)$$

$$I_{PPE} = I(15) + I(11) + (I(14) - I(11))/2 + I(10)$$

$$I_{EEE} = I(18)/2 + I(17)/4$$

$$I_{PPP} = I(19) + (I(6) + I(7))/2 + I(3) + I(13) + I(11) \\ + (I(14) - I(11))/2$$

$$I_{PEE} = I(20)$$

$$I_{PEP} = (I(8) + I(9) - 2 \times I(11))/4 + I(21)$$

である。

また、下記(2)式により共重合体の立体規則性指標(P(モル%))として、PPP連鎖のアイソタクチックトライアド分率を求めた。

$$P = I_m / I \times 100 \dots (2)$$

ここで、 $I_m$  及び  $I$  はそれぞれ、

$$I_m = I(22)$$

$$I = I(22) + I(23) + I(24) - \{ (I(8) + I(9))/2 + I(10) \\ + 3/2 \times I(11) + I(12) + I(13) + I(15) \}$$

である。ここで、 $I(1)$ 、 $I(2)$ ・・・等はシグナル①、②・・・等の強度を示す。

#### (4) 分子量分布( $M_w/M_n$ )の測定

$M_w/M_n$  は、明細書本文中に記載した方法により測定した。すなわち、 $M_w/M_n$  は、GPC法により、下記の装置及び条件で測定したポリエチレン換算の質量平均分子量 $M_w$ 及び数平均分子量

Mnより算出した値である。

#### G P C 測定装置

カラム : T O S O G M H H R - H ( S ) H T  
検出器 : 液体クロマトグラム用 R I 検出器 W A T E R S  
1 5 0 C 測定条件  
溶媒 : 1 , 2 , 4 - トリクロロベンゼン  
測定温度 : 1 4 5 ° C  
流速 : 1. 0 ミリリットル / 分  
試料濃度 : 2. 2 m g / ミリリットル  
注入量 : 1 6 0 マイクロリットル  
検量線 : U n i v e r s a l C a l i b r a t i o n  
解析プログラム : H T - G P C ( V e r . 1. 0 )

#### ( 5 ) D S C 測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。すなわち、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，D S C - 7）を用い、試料 1 0 m g を窒素雰囲気下 2 3 0 ° C で 3 分間熔融した後、1 0 ° C / 分で 0 ° C まで降温後、さらに、0 ° C で 3 分間保持した後、1 0 ° C / 分で昇温させることにより得られる融解吸熱量を  $\Delta H$  とした。また、このときに得られる融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点： $T_m$  とした。さらに、2 3 0 ° C にて 3 分間ホールドした後、1 0 ° C / 分で 0 ° C まで降温する。このときに得られる結晶化発熱カーブの最大ピークのピークトップを結晶化温度： $T_c$  とした。

#### ( 6 ) 昇温分別クロマトグラフ

以下のようにして、溶出曲線における T R E F のカラム温度 2 5 ° C において充填剤に吸着されないで溶出する成分の量  $W_{25}$ （質量 %）を求めた。

## (a) 操作法

試料溶液を温度 135℃ に調節した TREF カラムに導入し、次いで降温速度 5℃/時間にて徐々に 0℃ まで降温し、30 分間ホールドし、試料を充填剤に吸着させる。その後、昇温速度 40℃/時間にてカラムを 135℃ まで昇温し、溶出曲線を得た。

## (b) 装置構成

TREF カラム : GLサイエンス社製 シリカゲルカラム  
(4.6  $\phi$  × 150 mm)  
フローセル : GLサイエンス社製 光路長 1 mm KBr  
セル  
送液ポンプ : センシュウ科学社製 SSC-3100 ポンプ  
バルブオープン : GLサイエンス社製 MODEL 554 オープン (高温型)  
TREF オープン : GLサイエンス社製  
二系列温調器 : 理学工業社製 REX-C100 温調器  
検出器 : 液体クロマトグラフィー用赤外検出器  
FOXBORO 社製 MIRAN 1A  
CVF  
10 方バルブ : バルコ社製 電動バルブ  
ループ : バルコ社製 500 マイクロリットルループ  
(c) 測定条件  
溶媒 : o-ジクロロベンゼン  
試料濃度 : 7.5 g/リットル  
注入量 : 500 マイクロリットル  
ポンプ流量 : 2.0 ミリリットル/分

検出波数 : 3.41  $\mu$ m  
カラム充填剤 : クロモソルブP (30~60メッシュ)  
カラム温度分布 :  $\pm 0.2$   $^{\circ}$ C以内

#### (7) 引張弾性率

プロピレン系重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7113に準拠した引張試験により測定した。

- ・試験片 (2号ダンベル) 厚み : 1 mm
- ・クロスヘッド速度 : 50 mm/min
- ・ロードセル : 100 kg

#### (8) 内部ヘイズ

プロピレン系重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7105に準拠した試験により測定した。この値が小さいほど透明性が優れる。

- ・試験片 : 15 cm  $\times$  15 cm  $\times$  1 mm (試験片厚み = 1 mm)

#### (9) 弾性回復率

特開平5-132590に記載の方法と同様に行なった。すなわち、プロピレン系重合体をプレス成形し、試験片としてJIS-2号ダンベルを作成した。ダンベルの定幅部に25 mm間隔の印をつけ、これを $L_0$ とした。この試験片を引張試験機にてチャック間距離80 mmから160 mmまで引き速度50 mm/minにて延伸した後、-50 mm/minにてチャック間を初期の距離まで戻し、1分後にダンベルにつけた印の間隔を測定し、これを $L_1$ とした。以下の式にて弾性回復率を算出した。この値が0以下の場合、  
「回復なし」とした。

- ・  $[(2L_0 - L_1) / L_0] \times 100$
- ・  $L_0$  : ダンベルにつけた印の初期の長さ

- ・  $L_1$  : ダンベルにつけた印の延伸後の長さ

(10) アンチブロッキング性

プロピレン系重合体をプレス成形して試験片を作成し、下記の条件で接着させた後、引張試験機にて剥離強度を測定した。

- ・ 試験片 :  $15\text{ mm} \times 62.5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$
- ・ 接着条件 : 接着温度  $40^\circ\text{C}$ 、接着面積  $15\text{ mm} \times 31\text{ mm}$ 、圧着荷重  $0.7\text{ kg}$ 、3 時間
- ・ せん断剥離条件 : クロスヘッド速度  $50\text{ mm/min}$

(11) アイゾット衝撃強度

プロピレン系重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7110 に準拠し、試験片厚み =  $3\text{ mm}$ 、雰囲気温度  $-5^\circ\text{C}$  にて測定した。

(12) ヘキサンに溶出する成分量 (H25)

H25 は、下記の測定条件にて測定して求めた。

試料 :  $0.1 \sim 5\text{ g}$

試料形状 : パウダー状

(ペレット化したものは粉碎し、パウダー化して用いる)

溶媒 : ヘキサン

溶出条件 :  $25^\circ\text{C}$ 、3 日間以上静置

溶出量の算出方法 : 以下の式により算出する。

$$H25 = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100 (\%)$$

(13) 沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定

ソックスレー抽出器を用い、以下の条件で測定する。

試料 :  $1 \sim 2\text{ g}$

試料形状 : パウダー状

(ペレット化したものは粉碎し、パウダー化して用いる)

抽出溶媒：ジエチルエーテル

抽出時間：10時間

抽出回数：180回以上

抽出量の算出方法：以下の式により算出する。

$$\left[ \text{ジエチルエーテルへの抽出量 (g)} / \text{仕込みパウダー質量 (g)} \right] \times 100$$

〔実施例1〕プロピレン単独重合体

(1) 触媒の調製

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) を 0.83 g (2.4 mmol) とエーテル 50 mL を入れる。-78℃に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.6 M) を 3.1 mL (5.0 mmol) 加えた後、室温で12時間攪拌する。溶媒を留去し得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 1.1 g (2.3 mmol) 得る。このリチウム塩を THF 50 mL に溶解し -78℃に冷却する。臭化 n-ブチル 0.57 mL

(5.3 mmol) をゆっくりと滴下し室温で12時間攪拌する。溶媒を留去しヘキサン 50 mL で抽出したあと溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデン) を 0.81 g (1.77 mmol) 得た。(収率 74%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス

(3-*n*-ブチルインデン)を0.81g(1.77mmol)とエーテル100mLを入れる。-78℃に冷却し*n*-BuLi(ヘキサン溶液1.54M)を2.7mL(4.15mmol)加えた後、室温で12時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として0.28g(1.43mmol)得た。

窒素気流下で前記で得られたリチウム塩をトルエン50mLに溶解する。-78℃に冷却し、ここへ予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム0.33g(1.42mmol)のトルエン(50mL)懸濁液を滴下する。滴下後、室温で6時間攪拌する。その後ろ過し、ろ液の溶媒を留去する。ジクロロメタンより再結晶化することにより(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-*n*-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを0.2g(0.32mmol)得た。(収率22%)

<sup>1</sup>H-NMR(90MHz, CDCl<sub>3</sub>)による測定の結果は、:  
δ 0.88, 0.99(12H, ジメチルシリレン), 0.7-1.0, 1.1-1.5(18H, *n*-Bu), 7.0-7.6(8H, ベンゼン環プロトン)であった。

## (2) プロピレンの重合

内容積10リットルのステンレス鋼製オートクレーブにヘプタン6リットル、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)6ミリモル、さらに、メチルアルミノキサン(アルベマール社製)5ミリモルと、前記で得た(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-*n*-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロライド5マイクロモルをトルエン中5分間予備接触させた触媒成分を投入した。ここで、水素0.05MPa(gauge)を導入



した後、全圧で 0.8 MPa (gauge) までプロピレンガスを導入し重合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。重合温度 50℃で、30 分間重合を行なった後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン単独重合体を得た。得られたポリマーについて前記の樹脂特性の評価を行い、結果を第 2 表に示した。

### (3) 配合及び混練

上記で得られたポリプロピレン単独重合体に以下の添加剤を処方し、単軸押出機（塚田樹機製作所製：TLC 35-20 型）にて押し出し造粒し、ペレットを得た。

#### (添加剤処方)

・フェノール系酸化防止剤：チバスペシャルテイケミカルズ社製

イルガノックス 1010

1000 ppm

・リン系酸化防止剤：P-E P Q

500 ppm

・中和剤：ステアリン酸カルシウム：500 ppm

・中和剤：DHT-4A：500 ppm

### (4) 物性の評価

前記した評価方法により評価した。得られた結果を第 2 表に示す。

#### [実施例 1 A]

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、窒素雰囲気下、室温でトルエン 400 mL、TIBA 0.5 ミリモル及びメチルアルミノキサン 1 ミリモルを加えた。攪拌しながら温度を 50℃にした後、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを

1 マイクロモル加えた。続いてプロピレンで圧力を 0.7 MPa (gauge) に保ちながら 1 時間重合した。重合反応終了後、反応生成物をメタノール-塩酸溶液中に投入し、充分攪拌した後ろ別し、さらにメタノールで充分洗浄後、乾燥しアイソタクチックポリプロピレン 19.5 g を得た。得られたポリマーの W25 は 90 重量%、H25 は 15 重量%、融点 ( $T_m$ ) は 71.5 °C、 $\Delta H$  は 13.1 J/g、 $3 \times (T_m - 120)$  は -145.5、mmmm 分率は 44.5 モル%、 $rrrr / (1 - mmmm)$  は 0.029、 $rmrm$  分率は 2.6 モル%、 $mm \times rr / (mr)^2$  は 1.05、重量平均分子量  $M_w$  は 49.9 万、分子量分布  $M_w / M_n$  は 1.97、極限粘度は 3.18 dl/g、2,1 挿入分率は 0 モル%、1,3 挿入分率は 0 モル%であった。

#### 〔実施例 2〕プロピレン単独重合体

水素添加しないでプロピレン単独重合体を製造した以外は実施例 1 と同様に行なった。得られた結果を第 2 表に示す。

#### 〔実施例 3〕

(1) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) を 4.4 g (12.8 mmol) とエーテル 100 mL を入れる。-78 °C に冷却し  $n\text{-BuLi}$  (ヘキサン溶液 1.6 M) を 16.1 mL (25.7 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することによりリチウム塩を定量的に得る。このリチウム塩を THF 100 mL に溶解し -78 °C に冷却する。

沃化メチル 7.4 g (52.0 mmol) をゆっくりと滴下し室温で12時間攪拌する。溶媒を留去しヘキサン 50 mL で抽出したあと溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデン) を 4.5 g (12 mmol) を得た。(収率 94%)

次に、窒素気流下シュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデン) を 2.0 g (5.4 mmol) とエーテル 100 mL を入れる。-78℃に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.6 M) を 13.5 mL (21.6 mmol) 加えた後、室温で12時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄することによりリチウム塩を 1.1 g (2.9 mmol) を得た。窒素気流下で、前記で得られたリチウム塩をトルエン 100 mL に溶解する。-78℃に冷却し、ここへ予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム 0.7 g (3.0 mmol) のトルエン (100 mL) 懸濁液を滴下する。滴下後室温で6時間攪拌する。その後ろ過し、沈殿をジクロロメタンより抽出した。ジクロロメタン/ヘキサンより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.5 g (0.94 mmol) を得た。(収率 32%)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) による測定の結果は、 $\delta$  0.95, 1.05 (12 H, ジメチルシリレン), 2.50 (6 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.2-7.7 (8 H, Ar-H) であった。

## (2) プロピレンの単独重合

内容積 1 リットルのステンレス鋼製オートクレープにヘプタン

400 mL, トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル、さらに、メチルアルミノキサン (アルベマール社製) 0.5 ミリモルと、前記で得た (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライド 0.5 マイクロモルをトルエン中 5 分間予備接触させた触媒成分を投入した。ここで、水素 0.03 MPa (gauge) を導入した後、全圧で 0.8 MPa (gauge) までプロピレンガスを導入し重合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。重合温度 70 °C で、1 時間重合を行なった後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン単独重合体を得た。得られたポリマーについて前記の樹脂特性の評価を行い、結果を第 2 表に示した。

### (3) 配合及び混練

上記で得られたプロピレン単独重合体に下記の添加剤処方にて配合を行った以外は実施例 1 と同様に行った。

#### (添加剤処方)

・フェノール系酸化防止剤：チバスペシャルテイケミカルズ社製  
イルガノックス 1010  
1000 ppm

・リン系酸化防止剤：チバスペシャルテイケミカルズ社製  
イルガフォス 168  
1000 ppm

### (4) 物性の評価

実施例 1 (4) と同様に行った。得られた結果を第 2 表に示す。

#### [実施例 4] プロピレン系共重合体

##### (1) 触媒の調製

(a) (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3 -メチルインデン) の製造

窒素気流下、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデン) 1. 12 g (3. 94 ミリモル) を脱水エーテル 50 ミリリットルに溶かした。-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム 1. 57 モル/リットル濃度のヘキサン溶液 5. 01 ミリリットル (n-ブチルリチウム: 7. 87 ミリモル) を、30 分かけて滴下した後、室温まで温度を上げ 8 時間攪拌した。エーテル溶媒を減圧留去し、残査をヘキサン洗浄することにより、ジリチウム塩をエーテル付加物として、1. 12 g (3. 02 ミリモル) を得た。このジリチウム塩を脱水テトラヒドロフラン 50 ミリリットルに溶かし、-78℃に冷却した。この溶液へ、ヨウ化メチル 0. 42 ミリリットル (6. 74 ミリモル) を含むテトラヒドロフラン溶液 10 ミリリットルを 20 分で滴下した後、室温まで上昇させたのち、8 時間攪拌を行った。減圧下溶媒を留去した後、残査を酢酸エチルで抽出した。この抽出溶液を水洗し、有機層を、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ別しろ液を減圧乾固することにより、目的物である (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3 -メチルインデン) を 0. 87 g (2. 78 ミリモル) を収率 70. 5% で得た。このものは五員環部分の二重結合の異性体混合物として存在した。

(b) (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3 -メチルインデン) のジリチウム塩の製造

窒素気流下、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3 -メチルインデン) 0. 87 g (2. 78 ミリモル) をエーテル 35 ミリモルに溶かし -78℃に冷却した。この溶液へ、n

ーブチルリチウム 1. 57 モル／リットル濃度のヘキサン溶液  
3. 7 ミリリットル (n-ブチルリチウム : 5. 81 ミリモル) を、  
30 分かけて滴下した後、室温まで昇温し 8 時間攪拌した。減圧下  
に溶媒を留去した後、残査をヘキサン洗浄することにより、ジリチ  
ウム塩をエーテル付加物として、1. 03 g (2. 58 ミリモル)  
を収率 92. 8 % で得た。

このものの  $^1\text{H-NMR}$  を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_6$ ) ( $\delta$ , ppm) : 2. 20 (6 H, s),  
3. 25 (8 H, s), 6. 0 ~ 7. 4 (8 H, m)

(c) (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-  
メチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの製造

(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-メ  
チルインデン) ジリチウム塩のエーテル付加体 1. 03 g (2. 5  
8 ミリモル) をトルエン 25 ミリリットルに懸濁させ、 $-78^\circ\text{C}$  に  
冷却した。これに、四塩化ジルコニウム 0. 60 g (2. 58 ミリ  
モル) のトルエン (20 ミリリットル) 懸濁液を、20 分かけて加  
え、室温まで昇温し 8 時間攪拌した後、トルエン上澄みをろ別した。  
残査をジクロロメタン 50 ミリリットルで 2 回抽出した。減圧下に  
溶媒を留去したのち、残査をジクロロメタン／ヘキサンで再結晶す  
ることにより、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -  
ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライド 0. 21  
g を収率 17. 3 % で得た。

このものの  $^1\text{H-NMR}$  を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl $_3$ ) : 2. 48 (6 H, s), 3. 33 ~  
3. 85 (8 H, m), 6. 9 ~ 7. 6 (8 H, m)

(2) プロピレン／エチレンの共重合

内容積 2 リットルのステンレス鋼製オートクレーブにトルエン 1. 2 リットル、トリイソブチルアルミニウム 1. 5 ミリモル、メチルアルミノキサン（アルベマール社製）10 ミリモル（アルミニウム換算値）、（1, 2'-エチレン）（2, 1'-エチレン）-ビス（3-メチルインデニル）ジルコニウムジクロライド 20 マイクロモルを投入し、30℃に昇温し、エチレン／プロピレン混合ガス（エチレン／プロピレンモル比＝1／100）を導入した。全圧で 0. 7 MPa（g a u g e）になるように余剰ガスを排出し、系内のガス組成比を均一に保ちながら 60 分重合後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン系共重合体を得た。配合及び混練並びに樹脂特性及び物性の評価は実施例 1 と同様に行った。得られた結果を第 2 表に示す。

#### 〔比較例 1〕プロピレン単独重合体

##### （1）マグネシウム化合物の調製

内容積約 6 リットルのかきまぜ機付きガラス反応器を窒素ガスで十分に置換したのち、これにエタノール約 2430 g、ヨウ素 16 g 及び金属マグネシウム 160 g を仕込み、かきまぜながら加熱して、還流条件下で系内からの水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状生成物を得た。この固体状生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることにより、マグネシウム化合物を得た。

##### （2）固体触媒成分（A）の調製

窒素ガスで十分に置換した内容積 5 リットルのガラス製反応器に、上記（1）で得られたマグネシウム化合物（粉碎していないもの）160 g、精製ヘプタン 80 ml、四塩化珪素 24 ml 及びフタル酸ジエチル 23 ml を仕込み、系内を 80℃に保ち、かきまぜながら四塩化チタン 770 ml を加えて 110℃で 2 時間反応させたの

ち、固体成分を分離して90℃の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン1220mlを加え、110℃で2時間反応させたのち、精製ヘプタンで十分に洗浄して固体触媒成分(A)を得た。

### (3) プロピレンの気相重合

内容積200リットルの重合槽に、上記(2)で得られた固体触媒成分 6.0g/時間、トリイソブチルアルミニウム(TIBA) 0.2モル/時間、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン(ADMB) 0.012モル/時間、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CHMDMS) 0.012モル/時間、プロピレン37kg/時間で供給し、70℃、2.8MPa(gauge)で重合を行なった。

### (4) 配合及び混練

得られたポリプロピレンパウダーに、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(-イソブチルパーオキシ)-ヘキサンを混合し、さらに実施例1と同じ添加剤処方を行い、40mmΦ押出機で押し出して、ペレットを得た。

### (5) 樹脂特性及び物性の評価

実施例1と同様に行った。得られた結果を第2表に示す。

#### [参考例] アフィニティPL1880

ダウ・ケミカル日本(株)製のアフィニティPL1880(商品名)のペレットについて実施例1(4)と同様に物性の評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### [比較例2] プロピレン単独重合体

内容積1リットルのステンレス鋼製オートクレーブにヘプタン400mL, トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、さらに、ジメチルアニリニウム(ペンタフルオロフェニル)ボレート2マイ



クロモルと、特開平 3 - 1 6 3 0 8 8 号公報の実施例 1 と同様に  
して製造した（第 3 級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -  
シクロペンタジエニル）シランチタンジクロライド 1 マイクロモ  
ルをトルエン中 5 分間予備接触させた触媒成分を投入した。ここで、  
水素 0. 0 3 M P a（g a u g e）を導入した後、全圧で 0. 8 M  
P a（g a u g e）までプロピレンガスを導入し重合中圧力が一定  
になるように調圧器によりプロピレンを供給した。重合温度 7 0 °C  
で、1 時間重合を行なった後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥す  
ることにより、プロピレン単独重合体を得た。配合及び混練、樹脂  
特性及び物性の評価を実施例 1 と同様に行った。得られた結果を第  
2 表に示す。

〔実施例 5〕造核剤添加

実施例 1 にて得られたプロピレン単独重合体に以下の添加剤処方  
を行ったこと以外は、実施例 1 と同様に行った。得られた結果を第  
3 表に示す。

（添加剤処方）

- ・フェノール系酸化防止剤：チバスペシャルテイケミカルズ社製  
イルガノックス 1 0 1 0  
1 0 0 0 p p m
- ・リン系酸化防止剤：P - E P Q  
5 0 0 p p m
- ・中和剤：ステアリン酸カルシウム：5 0 0 p p m
- ・中和剤：D H T - 4 A：5 0 0 p p m
- ・造核剤：新日本理化学社製：ゲルオール M D：1 0 0 0 p p m

〔実施例 6〕造核剤添加

造核剤の新日本理化学社製：ゲルオール M D の添加量を 2 0 0 0

p p mにしたこと以外は、実施例 5 と同様に行った。得られた結果を第 3 表に示す。

〔実施例 7〕造核剤添加

実施例 1 にて得られたプロピレン単独重合体に以下の添加剤処方を行ったこと以外は、実施例 1 と同様に行った。得られた結果を第 3 表に示す。

・フェノール系酸化防止剤：チバススペシャルテイケミカルズ社製  
イルガノックス 1 0 1 0  
1 0 0 0 p p m

・リン系酸化防止剤：チバススペシャルテイケミカルズ社製  
イルガフォス 1 6 8  
1 0 0 0 p p m

・造核剤：新日本理化学社製：ゲルオールMD：5 0 0 0 p p m

〔実施例 8〕造核剤添加

造核剤の新日本理化学社製：ゲルオールMDの添加量を1 0 0 0 0 p p mにしたこと以外は、実施例 7 と同様に行った。得られた結果を第 3 表に示す。

〔実施例 9〕造核剤添加

実施例 7 の造核剤：新日本理化学社製：ゲルオールMD：5 0 0 0 p p mを旭電化社製：NA-11：2 0 0 0 p p mに変えたこと以外は、実施例 7 と同様に行った。得られた結果を第 3 表に示す。

〔実施例 10〕改質剤効果

出光石油化学社製ポリプロピレンE 1 0 5 GMに実施例 1 にて得られたペレットを7 0 質量%配合し、単軸押出機（塚田樹機製作所製：TLC 3 5 - 2 0 型）にて押し出し造粒し、ペレットを得た。物性の評価を実施例 1 （4）と同様に行った。得られた結果を第 4

表に示す。

〔実施例 1 1〕改質剤効果

実施例 1 にて得られたペレットの配合割合を 6 0 質量％に変えた以外は実施例 1 0 と同様に行った。得られた結果を第 4 表に示す。

〔実施例 1 2〕改質剤効果

実施例 1 にて得られたペレットの配合割合を 3 0 質量％に変えた以外は実施例 1 0 と同様に行った。得られた結果を第 4 表に示す。

〔比較例 3〕

出光石油化学社製ポリプロピレン E 1 0 5 G M について、物性の評価を実施例 1 ( 4 ) と同様に行った。得られた結果を第 4 表に示す。

〔比較例 4〕

出光石油化学社製ポリプロピレン E 1 0 5 G M に比較例 2 にて得られた重合体を 5 0 質量％配合した以外は実施例 1 0 と同様に行った。得られた結果を第 4 表に示す。

〔実施例 1 3〕プロピレン単独重合体

攪拌装置付き 1 L ステンレス鋼製耐圧オートクレーブを 8 0 ℃に加熱し、充分充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素ヘプタン 4 0 0 m L、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 ( 2 . 0 M ) を 0 . 5 m L ( 1 . 0 m m o l ) 投入し、3 5 0 r p m でしばらく攪拌した。一方、十分に窒素置換された 5 0 m L シュレンク管に窒素気流下でシクロヘキサン ( 1 0 m L ) 及びトリイソブチルアルミニウムヘプタン溶液 ( 2 M , 0 . 5 m L , 1 . 0 m m o l ) を投入し、ジメチルアニリニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレートのシクロヘキサン溶液 ( 4 M , 1 . 0 m L , 4 . 0 m m o l ) 及び実

施例 1 で得た (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライド 4 マイクロモルを加え、室温で 60 分間攪拌した。そして、触媒スラリーをオートクレーブに素早く投入した。そして、水素を 0.03 MPa (gauge) まで投入した。その後、400 rpm で攪拌を開始し、プロピレンを全圧 0.8 MPa (gauge) にゆっくりと昇圧し、同時にゆっくりと温度を 50 °C まで昇温した。30 分間重合を実施した。

反応終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。反応混合物を 2 L のメタノールに投入してポリプロピレンを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレンを得た。実施例 1 と同様に行い得られた結果を第 5 表に示す。

#### 〔実施例 14〕プロピレン単独重合体

攪拌装置付き 1 L ステンレス鋼製耐圧オートクレーブを 80 °C に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素ヘプタン 400 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2.0 M) を 1.0 mL (2.0 mmol) 及びジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのヘプタンスラリー (2.0  $\mu$ mol, 0.8 mL, 1.6  $\mu$ mol) を投入し、350 rpm、室温で 5 分間攪拌した。その後、前記で得た (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライド 4 マイクロモルを加えた後、水素を圧力が 0.03 MPa (gauge) になるまで、投入した。その後、400 rpm で攪拌を開始し、プロピレンを全圧 0.8 MPa (gauge) にゆっくりと昇圧し、同時にゆっくりと温度を 50

℃まで昇温した。30分間重合を実施した。反応終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。反応混合物を2Lのメタノールに投入してポリプロピレンを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレンを得た。実施例1と同様に行い得られた結果を第5表に示す。

〔実施例15〕

(1) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) のリチウム塩の 3.0 g

(6.97 mmol) を THF 50 mL に溶解し -78℃ に冷却する。ヨードメチルトリメチルシラン 2.1 mL (14.2 mmol) をゆっくりと滴下し室温で12時間攪拌する。溶媒を留去しエーテル 50 mL を加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄する。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン)

(2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 3.04 g (5.88 mmol) を得た。(収率 84%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 3.04 g (5.88 mmol) とエーテル 50 mL を入れる。-78℃ に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.54 M) を 7.6 mL (11.7 mmol) 加えた後、室温で12時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 40 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテ

ル付加体として 3.06 g (5.07 mmol) を得た。(収率 73%)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz, THF- $d_6$ ) による測定の結果は、  
:  $\delta$  0.04 (s, 18 H, トリメチルシリル), 0.48  
(s, 12 H, ジメチルシリレン), 1.10 (t, 6 H, メチ  
ル), 2.59 (s, 4 H, メチレン), 3.38 (q, 4 H, メ  
チレン), 6.2–7.7 (m, 8 H, Ar-H) であった。

窒素気流下で前記で得られたリチウム塩をトルエン 50 mL に溶  
解する。−78℃に冷却し、ここへ予め−78℃に冷却した四塩化  
ジルコニウム 1.2 g (5.1 mmol) のトルエン (20 mL)  
懸濁液を滴下する。滴下後、室温で6時間攪拌する。その反応溶液  
の溶媒を留去する。得られた残渣をジクロロメタンより再結晶化す  
ることにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチ  
ルシリレン)-ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジ  
ルコニウムジクロライドを 0.9 g (1.33 mmol) を得た。  
(収率 26%)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) による測定の結果は、  
:  $\delta$  0.0 (s, 18 H, トリメチルシリル), 1.02, 1.  
12 (s, 12 H, ジメチルシリレン), 2.51 (dd, 4 H,  
メチレン), 7.1–7.6 (m, 8 H, Ar-H) であった。

## (2) 単独重合

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)  
-ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの  
代わりに (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシ  
リレン)-ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコ  
ニウムジクロライドを用いた以外は実施例 1 の (2) と同様に重合

を行った。実施例 1 と同様に行い得られた結果を第 5 表に示す。

〔実施例 1 5 A〕

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、窒素雰囲気下、室温でトルエン 400 mL、TIBA 0.5 ミリモル及びメチルアルミノキサン 0.5 ミリモルを加えた。攪拌しながら温度を 50℃にした後、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを 0.5 マイクロモル加えた。続いてプロピレンで圧力を 0.7 MPa (gauge) に保ちながら 1 時間重合した。重合反応終了後、反応生成物をメタノール-塩酸溶液中に投入し、充分攪拌した後ろ別し、さらにメタノールで充分洗浄後、乾燥し、アイソタクチックポリプロピレン 70.1 g を得た。得られたポリマーの W25 は 92 重量%、H25 は 16 重量%、融点 ( $T_m$ ) は 73.5℃、 $\Delta H$  は 5.2 J/g、 $3 \times (T_m - 120)$  は -139.5、mmmm 分率は 39.8 モル%、 $rrrr / (1 - mmmm)$  は 0.032、 $rmrm$  分率は 2.6 モル%、 $mm \times r / (mr)^2$  は 1.33、重量平均分子量  $M_w$  は 66.4 万、分子量分布  $M_w / M_n$  は 2.46、極限粘度は 3.39 dl/g、2, 1 挿入分率は 0 モル%、1, 3 挿入分率は 0 モル%であった。

〔実施例 1 6〕

(1) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-エトキシメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデン)のリチウム塩の 4.1 g

(9.50 mmol) を THF 50 mL に溶解し -78℃ に冷却す

る。クロロメチルエチルエーテル 1.9 mL (20.5 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去しエーテル 50 mL を加えて飽和塩化アンモニウム溶液で加水分解する。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-エトキシメチルインデン) を 3.43 g (7.40 mmol) を得た。(収率 78%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-エトキシメチルインデン) を 3.43 g (7.40 mmol) とエーテル 50 mL を入れる。-78 °C に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.57 M) を 9.4 mL (14.8 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 50 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 1.07 g (1.96 mmol) 得た。(収率 26%) 窒素気流下で前記で得られたリチウム塩をトルエン 50 mL に溶解する。-78 °C に冷却し、ここへ予め -78 °C に冷却した四塩化ジルコニウム 0.46 g (1.96 mmol) のトルエン (20 mL) 懸濁液を滴下する。滴下後、室温で 6 時間攪拌する。その反応溶液の溶媒を留去する。得られた残渣をヘキサン 40 mL で抽出することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-エトキシメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.24 g (0.39 mmol) を得た。(収率 20%)

## (2) 単独重合

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの



変わりに (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -エトキシメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを用いた以外は実施例 1 の (2) と同様に重合を行った。実施例 1 と同様に言い得られた結果を第 5 表に示す。

〔実施例 16 A〕

(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -n -ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライドのかわりに (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -エトキシメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを用いた以外は実施例 1 A と全く同様に実験を行ったところ、アイソタクチックポリプロピレン 36.4 g を得た。得られたポリマーの W<sub>25</sub> は 91 重量%、H<sub>25</sub> は 16 重量%、融点

(T<sub>m</sub>) は 72.2 °C、ΔH は 3 J / g、3 × (T<sub>m</sub> - 120) は -143.4、mmmm 分率は 41.9 モル%、rrrr / (1 - mmmm) は 0.040、rmrm 分率は 3.7 モル%、mm × r / (mr)<sup>2</sup> は 1.24、重量平均分子量 M<sub>w</sub> は 59.5 万、分子量分布 M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> は 4.87、極限粘度は 3.33 dl / g、2, 1 挿入分率は 0 モル%、1, 3 挿入分率は 0 モル%であった。

〔比較例 5〕

(1) 錯体の合成

Science, 267, 217 (1995) に記載された方法に従って、ビス (2 -フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリドを合成した。

(2) 単独重合

攪拌装置付き 1 L ステンレス鋼製耐圧オートクレーブを 80 °C に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷

却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素ヘプタン 400 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2.0 M) を 1.0 mL (2.0 mmol) 投入し、350 rpm、しばらくの間攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエンスラリー (2.04 mmol/mL, 4.0 mL, 8 mmol) 及び前記で得たビス (2-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリドのヘプタンラリー (10  $\mu$ mol/mL, 0.8 mL, 8.0  $\mu$ mol) を加えた。その後、400 rpm で攪拌を開始し、プロピレンを全圧 0.8 MPa (gauge) にゆっくりと昇圧し、同時にゆっくりと温度を 30 °C まで昇温し、60 分間重合を実施した。反応終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。反応溶液をバットに投入し、一晚風乾させた後、60 °C で減圧乾燥することによりポリプロピレンを得た。実施例 1 と同様に行い得られた結果を第 5 表に示す。

〔比較例 6〕

(1) 錯体の合成

WO 99/52950 に記載された方法に従って、[1-(9-フルオレニル)-2-(1-(5,6-シクロペンタ-2-メチル-1-インデニル)エタン)] ジルコニウムジクロリドを合成した。

(2) 単独重合

攪拌装置付き 1 L ステンレス鋼製耐圧オートクレーブを 80 °C に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素トルエン 400 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2.0 M) を 1.0 mL (2.0 mmol) 投入し、350 rpm、しばらくの間攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエンスラリー (2.04 mmol/mL, 4.0 mL, 8 mmol) 及び前記で得た rac-[1-(9

－フルオレニル)－2－(1－(5, 6－シクロペンタ－2－メチル－1－インデニル)エタン] ジルコニウムジクロリドのヘプタンスラリー (10  $\mu\text{mol}/\text{mL}$ , 0.8 mL, 8.0  $\mu\text{mol}$ ) を加えた。その後、400 rpmで攪拌を開始し、プロピレンを全圧 0.8 MPa (gauge) にゆっくりと昇圧し、同時にゆっくりと温度を30℃まで昇温し、60分間重合を実施した。反応終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。反応溶液をバットに投入し、一晚風乾させた後、60℃で減圧乾燥することによりポリプロピレンを得た。実施例1と同様に行い得られた結果を第5表に示す。

第 2 表 - 1

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
コモノマー 含量 重量%	—	—	—	1 0
W 2 5 重量%	9 3	9 0	8 0	5 6
H 2 5 重量%	1 7	1 5	1 5	4 2
T m °C	n. d.	n. d.	7 0	7 6
$\Delta H$ J/g	n. d.	n. d.	7	1 9
$3 \times (T m - 120)$	n. d.	n. d.	- 1 5 0	- 1 3 2
mmmm分率 重量%	4 1	4 1	4 6	—
P 重量%	—	—	—	7 6
rrrr/(1-mmmm)	0. 0 4	0. 0 4	0. 0 4	—
rmrm分率 重量%	3. 2	3. 2	2. 6	—
mm $\times$ rr/(mr) <sup>2</sup>	1. 2	1. 2	1. 3	—
M w / M n	2. 4	2. 0	2. 5	6. 1
$[\eta]$ dl/g	2. 5	4. 4	4. 4	0. 7
2, 1 挿入分率 重量%	0	0	0	—
1, 3 挿入分率 重量%	0	0	0	—
沸騰ジエチルエーテル抽出量 重量%	3 0	2 9	2 5	5 6
T c °C	n. d.	n. d.	n. d.	1 8
引張弾性率 MPa	3 1	3 4	5 2	6 0
内部ヘイズ %	4	3	4	1 0
弾性回復率 %	6 9	7 8	3 3	2 8
アソフロッキング 性 kg/cm <sup>2</sup>	5	5	4	6
アイソット 衝撃強度 kJ/m <sup>2</sup>	2. 8	3. 4	2. 5	5. 0

n. d. : 観測されない

アイソット 衝撃強度: ノッチあり、- 5 °C 雰囲気にて測定

第 2 表 - 2

項 目	比較例 1	比較例 2	参考例
コモマー 含量 ｔル%	—	—	—
W 2 5 重量%	3 0	9 9	—
H 2 5 重量%	6	1 0 0	—
T m °C	1 5 9	n. d.	—
Δ H J/g	6 1	n. d.	—
3 × (T m - 120)	1 1 7	n. d.	—
mmmm分率 ｔル%	6 5	2	—
P ｔル%	—	—	—
rrrr/(1-mmmm)	0. 2 3	0. 11 4	—
rmrm分率 ｔル%	1. 4	1 5. 3	—
mm × rr/(mr) <sup>2</sup>	6. 1	0. 2	—
M w / M n	2. 7	2. 2	—
[η] dl/g	2. 1	1. 9	—
2, 1 挿入分率 ｔル%	0	4. 4	—
1, 3 挿入分率 ｔル%	0	0	—
沸騰ジエチルエーテル抽出量 重量%	1 2	6 3	—
T c °C	1 0 4	n. d.	—
引張弾性率 MPa	3 3 0	2	8 5
内部ヘイズ %	6 0	4	1 0
弾性回復率 %	回復なし	7 9	回復なし
アチブロッキンク 性 kg/cm <sup>2</sup>	0	剝離せず	3
アイソット 衝撃強度 kJ/m <sup>2</sup>	2. 1	4. 3	破断せず

n. d. : 観測されない

アイソット 衝撃強度: ノッチあり、- 5 °C 雰囲気にて測定

第 3 表 - 1

項 目	実施例 1	実施例 5	実施例 6
造核剤	———	ゲルオール MD	ゲルオール MD
造核剤添加量 ppm	———	1000	2000
T <sub>m</sub> °C	n. d.	n. d.	6 4
T <sub>c</sub> °C	n. d.	n. d.	n. d.
引張弾性率 MPa	3 0	3 2	3 5
内部ヘイズ %	4	5	5
弾性回復率 %	6 9	7 0	7 2
アイソット 衝撃強度 kJ/m <sup>2</sup>	2. 8	3. 2	2. 9

アイソット 衝撃強度：ノッチあり、- 5 °C 雰囲気にて測定

第 3 表 - 2

項 目	実施例 7	実施例 8	実施例 9
造核剤	ゲルオール MD	ゲルオール MD	NA-11
造核剤添加量 ppm	5000	10000	2000
T <sub>m</sub> °C	6 5	6 4	6 4
T <sub>c</sub> °C	n. d.	n. d.	n. d.
引張弾性率 MPa	4 1	4 2	3 2
内部ヘイズ %	5	4	5
弾性回復率 %	7 5	7 6	7 6
アイソット 衝撃強度 kJ/m <sup>2</sup>	5. 0	2. 9	7. 1

アイソット 衝撃強度：ノッチあり、- 5 °C 雰囲気にて測定

第 4 表 - 1

項 目	実施例 10	実施例 11	実施例 12
引張弾性率 MPa	1 9 0	2 3 0	5 6 0
内部ヘイズ %	3 3	4 3	5 4
弾性回復率 %	2 0	1	回復なし
アイゾット 衝撃強度 kJ/m <sup>2</sup>	2. 5	2. 4	1. 9

アイゾット 衝撃強度：ノッチあり、- 5 °C 雰囲気にて測定

第 4 表 - 2

項 目	比較例 1	比較例 3	比較例 4
引張弾性率 MPa	3 3 0	1 5 0 0	2 4 0
内部ヘイズ %	6 0	4 4	7 1
弾性回復率 %	回復なし	回復なし	回復なし
アイゾット 衝撃強度 kJ/m <sup>2</sup>	2. 1	1. 9	1. 6

アイゾット 衝撃強度：ノッチあり、- 5 °C 雰囲気にて測定

第 5 表 - 1

項 目	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
コモノマー 含量 重量%	—	—	—	—
W 2 5 重量%	9 1	9 0	9 0	9 1
H 2 5 重量%	1 4	1 5	1 6	1 5
T m °C	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
$\Delta H$ J/g	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
$3 \times (T m - 120)$	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
mmmm分率 重量%	4 2	4 2	4 2	4 4
P 重量%	—	—	—	—
rrrr/(1-mmmm)	0. 0 4	0. 0 4	0. 0 4	0. 0 4
rmrm分率 重量%	3. 0	3. 2	3. 2	2. 6
$mm \times rr / (mr)^2$	1. 2	1. 2	1. 2	1. 3
M w / M n	2. 3	2. 4	2. 5	2. 4
$[\eta]$ dl/g	1. 3	1. 3	2. 3	2. 5
2,1 挿入分率 重量%	0	0	0	0
1,3 挿入分率 重量%	0	0	0	0
沸騰ジエチルエーテル抽出量 重量%	2 8	2 7	2 6	2 8
T c °C	n. d.	n. d.	n. d.	1 8
引張弾性率 MPa	3 5	3 6	3 7	3 5
内部ヘイズ %	3	4	4	3
弾性回復率 %	6 8	6 7	7 0	6 9
アソチプロキソ 性 kg/cm <sup>2</sup>	4	5	5	4
アイソット 衝撃強度 kJ/m <sup>2</sup>	3. 2	3. 0	3. 5	3. 4

n. d. : 観測されない

アイソット 衝撃強度 : ノッチあり、- 5 °C 雰囲気にて測定



第 5 表 - 2

項 目	比較例 5	比較例 6
コモノマー 含量      重量%	—	—
W 2 5                  重量%	9 9	9 8
H 2 5                  重量%	5 0	2 5
T m                    °C	1 4 2. 0	1 2 1. 2
$\Delta H$ J/g	5. 5	1. 1
$3 \times (T m - 120)$	6 6	- 3. 3
mmmm分率            重量%	2 7	3 6
P                      重量%	—	—
rrrr/(1-mmmm)	0. 0 4	0. 0 5
rrmm分率            重量%	9. 7	1. 1
$mm \times rr / (mr)^2$	0. 4	1. 5
M w / M n	2. 8	2. 5
$[\eta]$ dl/g	1. 2 2	1. 4 4
2,1 挿入分率      重量%	0	0
1,3 挿入分率      重量%	0	0
沸騰ジエチルエーテル抽出量 重量%	—	—
T c                    °C	—	—
引張弾性率        MPa	8	2 6
内部ヘイズ        %	2 0. 6	1 5. 3
弾性回復率        %	8 8	9 3
アソチプロキック 性 kg/cm <sup>2</sup>	剥離せず	5
アイソット 衝撃強度 kJ/m <sup>2</sup>	2. 3	2. 9

アイソット 衝撃強度：ノッチあり、- 5 °C 雰囲気にて測定

### 産業上の利用可能性

本発明のプロピレン系重合体、プロピレン単独重合体、プロピレン系共重合体及び該重合体からなる樹脂組成物並びに成形体は、べたつきが少なく、軟質性及び透明性に優れ、フィルム、シート、容器、自動車内装材、家電製品のハウジング材等として好適である。フィルムとしては、食品包装用フィルムや農業用フィルム、容器としては、透明ケース、透明ボックス、化粧箱等が挙げられる。また、軟質塩化ビニル樹脂代替樹脂として好適に使用できる。本発明のプロピレン系樹脂改質剤は、軟質性があり、べとつきが少なくポリオレフィン樹脂との相溶性に優れた成形体を与える。

## 請求の範囲

1. 下記の(1)及び(2)を満たすプロピレン系重合体。

(1) 25℃のヘキサンに溶出する成分量(H25)が0～80質量%である

(2) DSC測定において、融点( $T_m$ (℃))を示さないか、或いは $T_m$ を示す場合は $T_m$ と融解吸熱量 $\Delta H$ (J/g)が下記の関係を満たす

$$\Delta H \geq 3 \times (T_m - 120)$$

2. 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100質量%である請求の範囲第1項記載のプロピレン系重合体。

3. 下記の(1)～(4)を満たすプロピレン単独重合体。

(1) メソペンタッド分率(mmmm)が30～60モル%である

(2) ラセミペンタッド分率(rrrr)と(1-mmmm)が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

(3) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100質量%である

(4) ペンタッド分率(rmrm)が2.5モル%を超える

4. メソトリアッド分率(mm)、ラセミトリアッド分率(rr)、トリアッド分率(mr)が下記の関係を満たす請求の範囲第3項記載のプロピレン単独重合体。

$$(mm) \times (rr) / (mr)^2 \leq 2.0$$

5. ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布( $M_w/M_n$ )が4以下及び/又はテトラリン溶媒

中 1 3 5 °C にて測定した極限粘度  $[\eta]$  が 0. 5 ~ 1 5. 0 デシリットル / g である請求の範囲第 3 項記載のプロピレン単独重合体。

6. 下記の (1) 及び (2) を満たすプロピレン系共重合体。

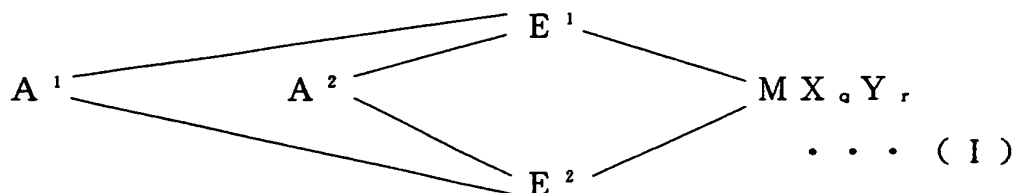
(1)  $^{13}\text{C}$  - NMR 測定による立体規則性指標 (P) が 5 5 ~ 9 0 モル%である

(2) 昇温クロマトグラフィーにおける 2 5 °C 以下で溶出する成分量 (W 2 5) が 2 0 ~ 1 0 0 質量%である

7. ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が 4 以下及び / 又はテトラリン溶媒中 1 3 5 °C にて測定した極限粘度  $[\eta]$  が 0. 5 ~ 1 5. 0 デシリットル / g である請求の範囲第 6 項記載のプロピレン系共重合体。

8. (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B)

(B - 1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、(B - 2) アルミノキサン及び (B - 3) ルイス酸から選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを重合させることにより得られる請求の範囲第 3 項記載のプロピレン単独重合体。



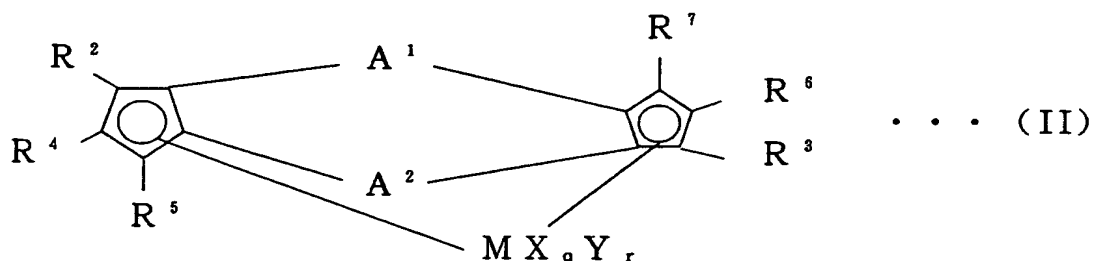
〔式中、Mは周期律表第 3 ~ 1 0 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E<sup>1</sup> 及び E<sup>2</sup> はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭

9. 一般式 (I) で表される遷移金属化合物が、下記一般式 (II) で表される遷移金属化合物である請求の範囲第 8 項記載のプロピレン単独重合体。



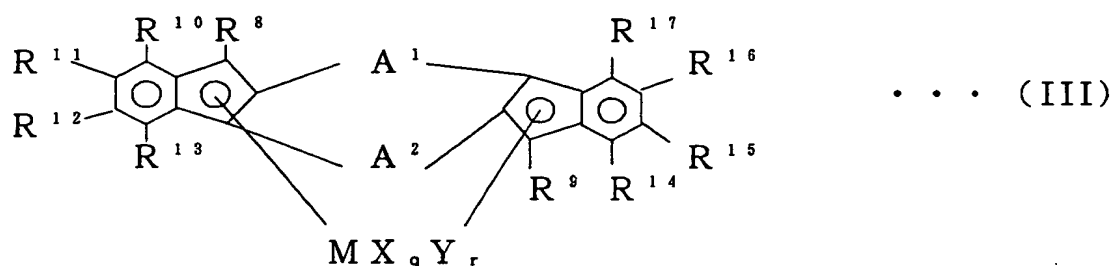
〔式中、M、X、Y、 $A^1$ 、 $A^2$ 、q及びrは上記一般式（I）と同じである。 $R^2 \sim R^7$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 $R^2 \sim R^7$ はたがいに同一でも異なってもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。〕

10. 一般式（I）で表される遷移金属化合物が、下記一般式（II）で表される遷移金属化合物である請求の範囲第8項記載のプロピレン単独重合体。



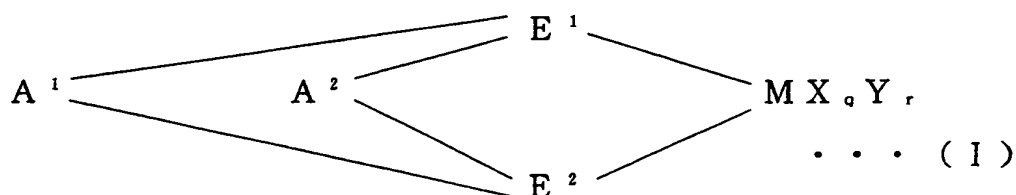
〔式中、M、X、Y、 $A^1$ 、 $A^2$ 、q及びrは上記一般式（I）と同じである。 $R^2 \sim R^7$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基である。また、 $R^2 \sim R^7$ はたがいに同一でも異なってもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。〕

11. 一般式（II）で表される遷移金属化合物が、下記一般式（III）で表される遷移金属化合物である請求の範囲第9項記載のプロピレン単独重合体。



〔式中、M、X、Y、 $A^1$ 、 $A^2$ 、q及びrは上記一般式（I）と同じである。 $R^8$ 及び $R^9$ の少なくとも一つは酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基を示し、 $R^{10} \sim R^{17}$ は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、又は酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基を示す。〕

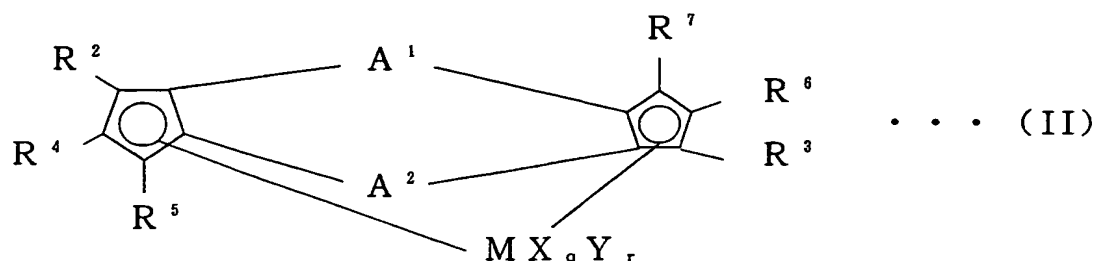
12. (A) 下記一般式（I）で表される遷移金属化合物、及び  
 (B) (B-1) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、(B-2) アルミノキサン及び(B-3) ルイス酸から選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンを共重合させることにより得られる請求項6記載のプロピレン系共重合体。



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 $E^1$ 及び $E^2$ はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭

化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 $A^1$  及び  $A^2$  を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっているいてもよく、 $X$  は  $\sigma$  結合性又は  $\pi$  結合性の配位子を示し、 $X$  が複数ある場合、複数の  $X$  は同じでも異なっているいてもよく、他の  $X$ 、 $E^1$ 、 $E^2$  又は  $Y$  と架橋しているてもよい。 $Y$  はルイス塩基を示し、 $Y$  が複数ある場合、複数の  $Y$  は同じでも異なっているてもよく、他の  $Y$ 、 $E^1$ 、 $E^2$  又は  $X$  と架橋しているてもよく、 $A^1$  及び  $A^2$  は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$  又は  $-AlR^1-$  を示し、 $R^1$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているてもよい。 $q$  は 1 ～ 5 の整数で  $[(M \text{ の原子価}) - 2]$  を示し、 $r$  は 0 ～ 3 の整数を示す。]

13. 一般式(I)で表される遷移金属化合物が、下記一般式(II)で表される遷移金属化合物である請求の範囲第12項記載のプロピレン系共重合体。

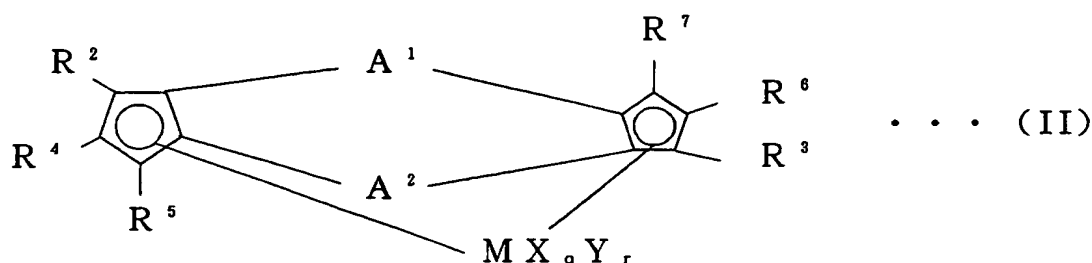


〔式中、 $M$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $q$ 及び $r$ は上記一般式（I）と



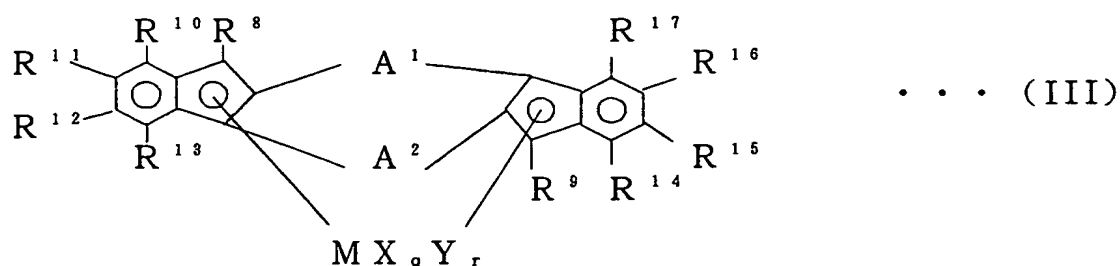
同じである。 $R^2 \sim R^7$  はそれぞれ水素原子，ハロゲン原子，炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基，炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 $R^2 \sim R^7$  はたがいに同一でも異なってもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。]

14. 一般式 (I) で表される遷移金属化合物が、下記一般式 (II) で表される遷移金属化合物である請求の範囲第 12 項記載のプロピレン系共重合体。



[式中、M, X, Y,  $A^1$ ,  $A^2$ , q 及び r は上記一般式 (I) と同じである。 $R^2 \sim R^7$  はそれぞれ水素原子，ハロゲン原子，炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基，炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは酸素，ハロゲン，珪素等のヘテロ原子を含有する基である。また、 $R^2 \sim R^7$  はたがいに同一でも異なってもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。]

15. 一般式 (II) で表される遷移金属化合物が、下記一般式 (III) で表される遷移金属化合物である請求の範囲第 13 項記載のプロピレン系共重合体。



〔式中、M、X、Y、 $A^1$ 、 $A^2$ 、q 及び r は上記一般式 (I) と同じである。R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> の少なくとも一つは酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基を示し、R<sup>10</sup>～R<sup>17</sup>は水素原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、又は酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基を示す。〕

16. 請求の範囲第 1 項記載のプロピレン系重合体に造核剤を添加してなるプロピレン系樹脂組成物。

17. 請求の範囲第 3 項記載のプロピレン単独重合体に造核剤を添加してなるプロピレン系樹脂組成物。

18. 請求の範囲第 6 項記載のプロピレン系共重合体に造核剤を添加してなるプロピレン系樹脂組成物。

19. 請求の範囲第 1 項記載のプロピレン系重合体を成形してなる成形体。

20. 請求の範囲第 16 項記載のプロピレン系樹脂組成物を成形してなる成形体。

21. 請求の範囲第 3 項記載のプロピレン単独重合体を成形してなる成形体。

22. 請求の範囲第 17 項記載のプロピレン系樹脂組成物を成形してなる成形体。

23. 請求の範囲第 6 項記載のプロピレン系共重合体を成形してなる成形体。

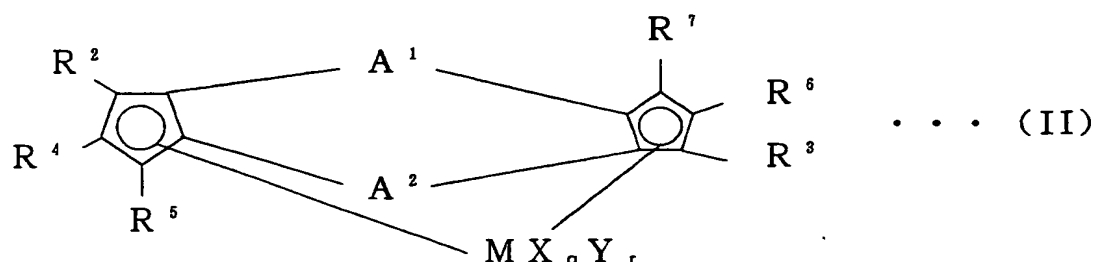
24. 請求の範囲第18項記載のプロピレン系樹脂組成物を成形してなる成形体。

25. 請求の範囲第1項記載のプロピレン系重合体からなるプロピレン系樹脂改質剤。

26. 請求の範囲第3項記載のプロピレン単独重合体からなるプロピレン系樹脂改質剤。

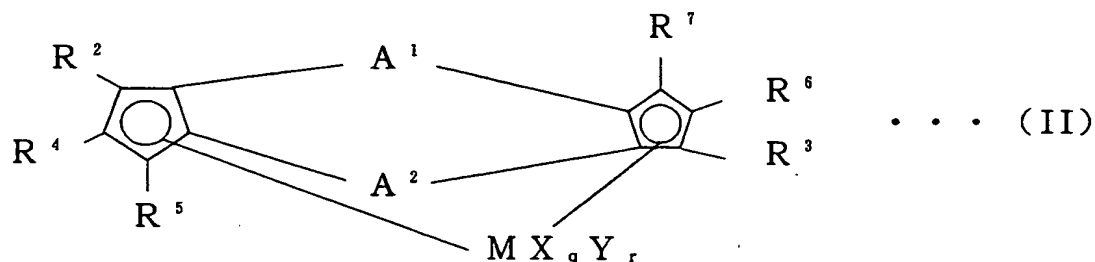
27. 請求の範囲第6項記載のプロピレン系共重合体からなるプロピレン系樹脂改質剤。

28. (A') 下記一般式(II)で表される遷移金属化合物、及び (B) (B-1) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、(B-2) アルミノキサン及び (B-3) ルイス酸から選ばれる成分を含有する重合用触媒。



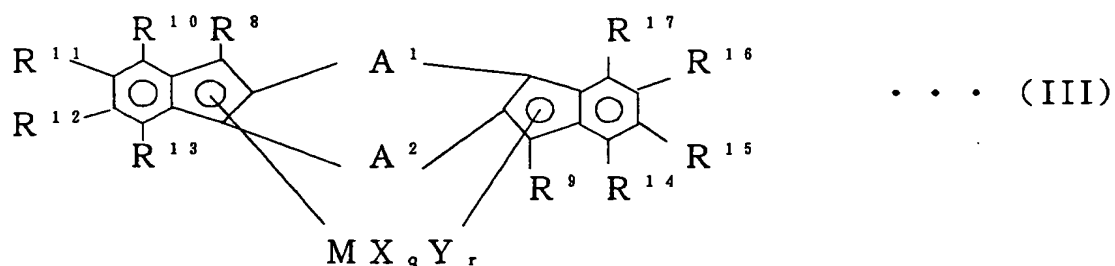
〔式中、M, X, Y, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, q 及び r は上記一般式(I)と同じである。R<sup>2</sup> ~ R<sup>7</sup> はそれぞれ水素原子, ハロゲン原子, 炭素数1 ~ 20の炭化水素基, 炭素数1 ~ 20のハロゲン含有炭化水素基, 珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、R<sup>2</sup> ~ R<sup>7</sup> はたがいに同一でも異なっていてよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。〕

29. (A') 下記一般式 (II) で表される遷移金属化合物、及び  
 (B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と  
 反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、(B-2) アルミノ  
 キサン及び (B-3) ルイス酸から選ばれる成分を含有する重合用  
 触媒。

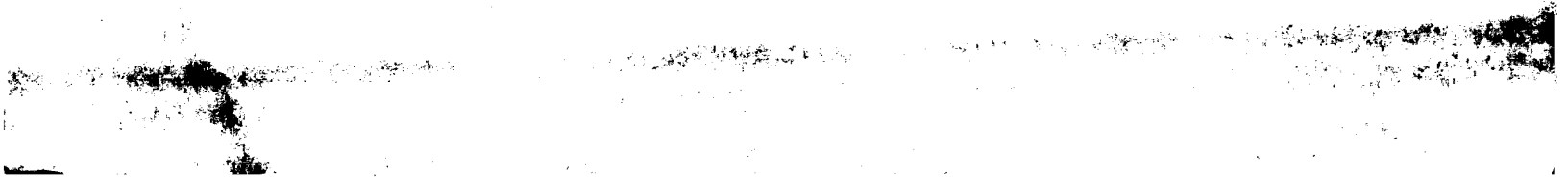


〔式中、M, X, Y, A¹, A², q 及び r は上記一般式 (I) と同じである。R² ~ R⁷ はそれぞれ水素原子, ハロゲン原子, 炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基, 炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基, 珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは酸素, ハロゲン, 珪素等のヘテロ原子を含有する基である。また、R² ~ R⁷ はたがいに同一でも異なってもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。〕

30. (A'') 下記一般式 (III) で表される遷移金属化合物、及び  
 (B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と  
 反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、(B-2) アルミノ  
 キサン及び (B-3) ルイス酸から選ばれる成分を含有する重合用  
 触媒。



〔式中、M、X、Y、 $A^1$ 、 $A^2$ 、q及びrは上記一般式（I）と同じである。R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>の少なくとも一つは酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基を示し、R<sup>10</sup>～R<sup>17</sup>は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、又は酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基を示す。〕



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06943

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 10/06, C08F 4/60, C08L 23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 4/60-4/70, C08F 10/00-10/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-259207, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 September, 1998 (29.09.98), Claims; example 1 & WO, 98/42757, A1 & EP, 970974, A1	1-9,12,13, 16-24,28
X	EP, 818458, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED), 14 January, 1998 (14.01.98), Claims; example 6 & WO, 96/30380, A1 & KR, 98703435, A	1-9,12,13, 16-24,28
PX	WO, 99/67303, A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 29 December, 1999 (29.12.99), Claims; page 44, line 8 to page 51, line 6; example, I -1, II-1, II-3 & JP, 2000-95820, A & JP, 2000-256411 & JP, 2000-281723, A	1-30
A	JP, 11-130807, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 18 May, 1999 (18.05.99), the whole specification (Family: none)	1-30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 November, 2000 (15.11.00)Date of mailing of the international search report  
28 November, 2000 (28.11.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06943

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 721954, A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 17 July, 1996 (17.07.96), the whole specification & WO, 95/9172, A1 & US, 5854165, A	1-30



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 10/06, C08F 4/60, C08L 23/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/60-4/70, C08F 10/00-10/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-259207, A (出光興産株式会社) 29. 9月. 1998 (29. 09. 98), 特許請求の範囲, 実施例1 &WO, 98/42757, A1&EP, 970974, A1	1-9, 12, 13, 16-24, 28
X	EP, 818458, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 14. 1月. 1998 (14. 01. 98), 特許請求の範囲, 実施例6 &WO, 96/30380, A1&KR, 98703435, A	1-9, 12, 13, 16-24, 28

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 11. 00

国際調査報告の発送日

28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	WO, 99/67303, A1 (出光石油化学株式会社) 29. 12月. 1999 (29. 12. 99), 特許請求の範 囲, 44頁8行-51頁6行, 実施例 I-1, II-1, II-3 & J P, 2000-95820, A & J P, 2000-256411 & J P, 2000-281723, A	1-30
A	J P, 11-130807, A (出光石油化学株式会社) 18. 5月. 1999 (18. 05. 99), 明細書全体 (ファミリーなし)	1-30
A	E P, 721954, A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 17. 7月. 1996 (17. 07. 96), 明細書全体 & WO, 95/9172, A1 & US, 5854165, A	1-30

# PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:  
OHTANI, Tamotsu  
Tomoe-Cho Annex-II 4F  
8-27, Toranomom 3-chome  
Minato-ku, Tokyo 105-0001  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 12 April 2001 (12.04.01)		<b>IMPORTANT NOTICE</b>	
Applicant's or agent's file reference FI-2300			
International application No. PCT/JP00/06943	International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)	Priority date (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)	
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
**US**

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
**EP**

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on  
12 April 2001 (12.04.01) under No. WO 01/25300

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## TENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 18 June 2001 (18.06.01)	
International application No. PCT/JP00/06943	Applicant's or agent's file reference FI-2300
International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)	Priority date (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)
Applicant OKAMOTO, Takuji et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 05 March 2001 (05.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Antonia Muller

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/331 (July 1992)

JP0006943

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

REC'D 20 JUL 2001

WIPO

PCT

PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 FI-2300	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/06943	国際出願日 (日.月.年) 05.10.00	優先日 (日.月.年) 05.10.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl <sup>1</sup> , C08F 10/06, C08F 4/60, C08L 23/10		
出願人(氏名又は名称) 出光石油化学株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で            ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明、
- VI ☒ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 05.03.01	国際予備審査報告を作成した日 05.07.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 小出 直也 電話番号 03-3581-1101 内線 3493	4J 9640

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	16-27, 29, 30	有
	請求の範囲	1-15, 28	無
進歩性(IS)	請求の範囲	29, 30	有
	請求の範囲	1-28	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-30	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

この国際予備審査報告は、以下の文献D1, D2に基づいて作成した。

D1: JP 10-259207 A

D2: EP 818458 A1 (&WO 96/30380 A1)

(請求の範囲1-9, 12, 13, 28について)  
請求の範囲1-9, 12, 13, 28はD1, D2により新規性及び進歩性を有さない。

D1, D2には、請求の範囲8, 9, 12, 13, 28で規定される触媒を用いてプロピレンの単独重合又はプロピレンとエチレンとの共重合を行うことが記載されている。

D1の実施例1-1及びD2の実施例6では、本願実施例4で使用される(1, 2-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリドが使用されている。

製造方法が同様であることから、D1, D2で開示されるプロピレン系重合体は請求の範囲1-7で定義される性質を有するものと認められる。

(請求の範囲10, 11, 14, 15について)  
これらの発明は、製造方法が限定されたプロピレン系重合体の発明である。このような発明の場合、定義されているのはプロピレン系重合体自体であるから、製造方法が異なっても結果的に同じ構造を有するプロピレン系重合体が公知であれば、新規性は否定される。

請求の範囲10, 11, 14, 15で定義された発明は、D1, D2に開示されたプロピレン系重合体と構造上区別をすることができない。

(請求の範囲16-27について)  
請求の範囲16-27はD1, D2により進歩性を有さない。  
プロピレン系重合体に造核剤を配合すること、成形すること、他のプロピレン系樹脂と混合することは当業者によく行われている事項である。D1, D2に記載のプロピレン系重合体にこれらの操作を行うことは当業者に容易である。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
WO 99/67303 A1 [EX]	29. 12. 99	25. 06. 99	25. 06. 98

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

## 第 V 欄の続き

(請求の範囲 29, 30 について)

請求の範囲 29, 30 は新規性及び進歩性を有する。

請求項 29 及び 30 の触媒で使用する遷移金属化合物 (A') は、シクロペンタジエニル環またはインデニル環に、酸素、ハロゲン、ケイ素等のヘテロ原子を含有する基が置換しているものである。D1, D2 には触媒成分としてこのような遷移金属化合物を使用することについて記載も示唆もない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
[P C T 1 8 条、P C T 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 F I - 2 3 0 0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0 ) 及び下記 5 を参照すること。		
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 6 9 4 3	国際出願日 (日.月.年) 0 5 . 1 0 . 0 0	優先日 (日.月.年) 0 5 . 1 0 . 9 9	
出願人 (氏名又は名称) 出光石油化学株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

①以下の条件を満たすプロピレン系重合体。

- (1) 25℃のヘキサンに溶出する成分量が0～80質量%。
- (2) DSC測定において、融点( $T_m$  (°C))を示さないか、或いは $T_m$ と融解吸熱量 $\Delta H$  (J/g)が、 $\Delta H \geq 3 \times (T_m - 120)$ を満たす。

②以下の条件を満たすプロピレン単独重合体。

- (1) メソペンタッド分率が30～60モル%。
- (2)  $[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$ を満たす。
- (3) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100質量%。
- (4) ペンタッド分率( $r m r m$ )が2.5モル%を越える。

③以下の条件を満たすプロピレン系共重合体。

- (1)  $^{13}\text{C}$ -NMR測定による立体規則性指標が55～90モル%。
- (2) W25が20～100質量%。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 10/06, C08F 4/60, C08L 23/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/60-4/70, C08F 10/00-10/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-259207, A (出光興産株式会社) 29. 9月. 1998 (29. 09. 98), 特許請求の範囲, 実施例 1 &WO, 98/42757, A1 & EP, 970974, A1	1-9, 12, 13, 16-24, 28
X	EP, 818458, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 14. 1月. 1998 (14. 01. 98), 特許請求の範囲, 実施例 6 &WO, 96/30380, A1 & KR, 98703435, A	1-9, 12, 13, 16-24, 28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 11. 00

国際調査報告の発送日

28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	WO, 99/67303, A1 (出光石油化学株式会社) 29. 12月. 1999 (29. 12. 99), 特許請求の範 囲, 44頁8行-51頁6行, 実施例I-1, II-1, II-3 & JP, 2000-95820, A & JP, 2000-256411 & JP, 2000-281723, A	1-30
A	JP, 11-130807, A (出光石油化学株式会社) 18. 5月. 1999 (18. 05. 99), 明細書全体 (ファミリーなし)	1-30
A	EP, 721954, A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 17. 7月. 1996 (17. 07. 96), 明細書全体 & WO, 95/9172, A1 & US, 5854165, A	1-30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



37  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference FI-2300	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06943	International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)	Priority date (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 10/06, 4/60, C08L 23/10		
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 05 March 2001 (05.03.01)	Date of completion of this report 05 July 2001 (05.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06943

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer-readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06943

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	16-27,29,30	YES
	Claims	1-15,28	NO
Inventive step (IS)	Claims	29,30	YES
	Claims	1-28	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-30	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

This IPER has been prepared based on the following documents 1 and 2.

Document 1: JP, 10-259207, A

Document 2: EP, 818458, A1 (& WO, 96-30380, A1)

#### Claims 1-9, 12, 13 and 28

The subject matters of claims 1-9, 12, 13 and 28 do not appear to be novel or to involve an inventive step in view of documents 1 and 2.

Documents 1 and 2 respectively describe using the catalyst specified in claims 8, 9, 12, 13 and 28 for homopolymerizing propylene or copolymerizing propylene and ethylene.

Example 1-1 of document 1 and Example 6 of document 2 use the (1,2'-ethylene)(2,1'-ethylene)-bis(3-methylindenyl)zirconium dichloride used in Example 4 of the present application.

The propylene polymers disclosed in documents 1 and 2 are considered to have the properties defined in claim 1-7 since they are produced according to the same method.

#### Claims 10, 11, 14 and 15

The subject matters of these claims relate to propylene polymers restricted in production method. Since propylene polymers per se are defined in these subject matters, the propylene polymers caused to have the same structure do not appear to be novel if they are publicly known, even if they are produced according to different methods.

The subject matters defined in claims 10, 11, 14 and 15 cannot be structurally distinguished from the propylene polymers disclosed in documents 1 and 2.

#### Claims 16-27

The subject matters of claims 16-27 do not appear to involve an inventive step in view of documents 1 and 2.

A person skilled in the art often practices adding a nucleating agent to a propylene polymer, molding it and mixing it with another propylene resin. A person skilled in the art could have easily carried out these operations for the propylene polymers described in documents 1 and 2.

#### Claims 29 and 30

The subject matters of claims 29 and 30 appear to be novel and to involve an inventive step.

The transition metal compound (A') used in the catalyst of claims 29 and 30 is a compound, in which a group containing a hetero-atom such as oxygen, halogen or silicon replaces at a cyclopentadienyl ring or indenyl ring. Documents 1 and 2 neither describe nor suggest the use of such a transition metal compound as a catalyst ingredient.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06943

## VI. Certain documents cited

## 1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
WO 99/67303 A1 [EX]	29 December 1999 (29.12.1999)	25 June 1999 (25.06.1999)	25 June 1998 (25.06.1998)

## 2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>
---------------------------------------	--	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06943

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F 10/06, C08F 4/60, C08L 23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F 4/60-4/70, C08F 10/00-10/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N .
X	JP, 10-259207, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 September, 1998 (29.09.98), Claims; example 1 & WO, 98/42757, A1 & EP, 970974, A1	1-9, 12, 13, 16-24, 28
X	EP, 818458, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED), 14 January, 1998 (14.01.98), Claims; example 6 & WO, 96/30380, A1 & KR, 98703435, A	1-9, 12, 13, 16-24, 28
PX	WO, 99/67303, A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 29 December, 1999 (29.12.99), Claims; page 44, line 8 to page 51, line 6; example, I -1, II-1, II-3 & JP, 2000-95820, A & JP, 2000-256411 & JP, 2000-281723, A	1-30
A	JP, 11-130807, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 18 May, 1999 (18.05.99), the whole specification (Family: none)	1-30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 November, 2000 (15.11.00)

Date of mailing of the international search report  
28 November, 2000 (28.11.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06943

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 721954, A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 17 July, 1996 (17.07.96), the whole specification & WO, 95/9172, A1 & US, 5854165, A	1-30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**